АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXV

1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1951

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

PRINTED IN USSR

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Г. В. АКИМОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Редактор Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

Зам. редактора С. В. ГОРБАЧЕВ

Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

25294

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Г. В. АКИМОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Редактор Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

Зам. редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

25

ТОМ XXV, 1951 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ РТУТНОГО КАТОДА ПО ИЗМЕРЕНИЮ ОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

Н. А. Федотов

Изучение законов изменения потенциала электрода после выключения оляризующего тока представляет интерес для решения ряда важных опросов теоретической электрохимии. Вопросы перенапряжения, емко- и электрода, наличие или отсутствие на поверхности электрода адсорби- ованных электромоторноактивных газов, скорости ионизации атомов другие вопросы могут быть частично поняты на основе данных по изме- ению потенциала электрода после выключения поляризующего тока.

Среди ранних работ [1—13] по изучению перенапряжения водорода ы находим работы, в которых применялся так называемый коммутатор- ый метод, т. е. такой метод, при котором потенциал электрода измеряется скоре после выключения поляризующего тока. Применение коммутатор- ого метода преследовало цель выяснения роли так называемого «перехо- ого сопротивления» в образовании потенциала электрода при прохожде- ии тока. За последнее время вновь проявляется интерес к такого рода сследованиям [14, 15]. В частности, Хиклингом и Салтом опубликована ерия работ [16—21], в которых применялся коммутаторный метод.

Применением катодных ламп авторам удалось существенно улучшить коммутаторный метод, преодолеть трудности, связанные с применением еханических коммутаторов, и сократить промежуток времени, через оторый производилось определение потенциала электрода до $2 \cdot 10^{-5}$ сек. Потенциал электрода фиксировался указанными авторами через опре- еленные промежутки времени с момента размыкания тока, и по отдельно найденным значениям потенциала строилась кривая спада потенциала. Далее, из найденной кривой путем простой экстраполяции находилось значение потенциала, соответствующее моменту времени $t = 0$, и пред- полагалось, что найденное значение потенциала соответствует значению такового во время прохождения тока. Таким путем были построены кри- вые зависимости перенапряжения от плотности тока вплоть до значений порядка 1 А/см².

Авторами было исследовано перенапряжение на ряде металлов в ки- слых и щелочных растворах при плотностях тока от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1 А/см², при этом были найдены самые разнообразные зависимости перенапря- жений от логарифма плотности тока, начиная от прямолинейной зависимо- сти для W, Fe, Ni и Au и кончая кривыми для Pt и Pb, для которых зна- чения величины перенапряжения проходят через максимум. Для ртутного электрода (амальгамированная серебряная проволочка поверхностью 0,01 см²) была получена кривая перенапряжения с весьма большим откло- нением от прямолинейности и стремлением величины перенапряжения к предельному значению с возрастанием плотности тока. Хиклинг и Салт подробно исследовали вопрос о скорости установления стационарного значения потенциала при заданной плотности тока и отмечают, что для получения надежных стационарных значений требуются иногда десятки минут.

На основе полученных экспериментальных данных авторы приходят к выводам о наличии на поверхности металлов адсорбированных атомов

М 12 087

водорода и что механизм удаления этих атомов рекомбинационный или электрохимический.

А. Н. Фрумкин [14] показал, что данные, полученные Хиклингом и Салтом по перенапряжению водорода, в частности для ртутного катода, не являются надежными по той причине, что простая геометрическая экстраполяция на $t = 0$ не дает истинного значения потенциала электрода в момент размыкания тока. На примере их же экспериментальных данных по перенапряжению на ртути А. Н. Фрумкин показал, что учет разряда двойного электрического слоя после выключения тока полностью объясняет наблюдаемое авторами отклонение от прямолинейности кривой перенапряжения при больших плотностях тока.

Следует отметить, что в работе указанных авторов размыкание и выключение тока производились с определенной периодичностью. Недостаток такого метода исследования состоит в том, что в случае электродов, для которых стационарное значение потенциала устанавливается медленно, такого рода периодичность может приводить к некоторой неопределенности в отношении состояния поверхности исследуемого электрода даже в тех случаях, когда период отсутствия тока мал в сравнении с периодом прохождения тока.

Целью настоящей работы являлось исследование состояния поверхности электродов при прохождении тока по данным изменения потенциала после выключения поляризующего тока. В данной работе исследуются, в отличие от других авторов [16—21], непериодические процессы, протекающие на электроде после выключения тока. Исследование апериодического процесса создает дополнительные методические трудности, связанные с вопросами синхронизации процесса размыкания тока, развертки явления во времени, начала фотографирования и др.

В настоящем сообщении дается описание разработанной автором методики исследования апериодических быстро протекающих на электродах процессов.

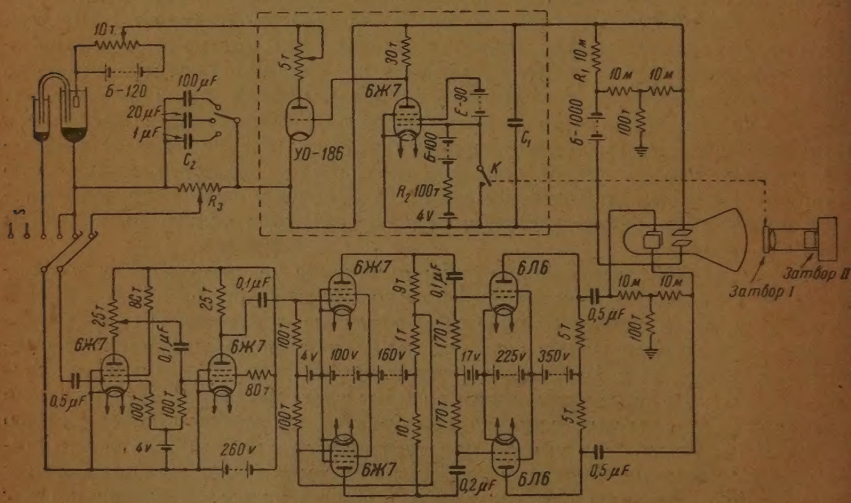


Рис. 1

Общая схема измерительной установки (рис. 1) состоит из трех частей: 1) так называемого прерывателя-развертки, 2) лампового усилителя, 3) катодного осциллографа с фотокамерой.

Прерыватель-развертка

Верхняя часть схемы (рис. 1), очерченная пунктиром, служит для осуществления стоянной поляризации испытуемого электрода, прерывания тока и развертки явле- ı во времени. Постоянная поляризация осуществляется при помощи батареи *120*, причем, в цепь поляризующего тока последовательно включена катодная лампа *-186*. Управляющая сетка этой лампы соединена с анодом лампы *6Ж7*, предназна- ной для запирания лампы *УО-186* для осуществления развертки явления во мени. В цепь управляющей сетки лампы *6Ж7* через сопротивление R_2 включена тарея *Б-100* (для запирания лампы). На экранирующую сетку этой лампы подается пряжение от батареи *Б-90*. Управляющая сетка этой лампы может быть посред- ом ключа *К* соединена с катодом. В анодную цепь лампы *6Ж7* включен конденсатор , который через сопротивление R_1 (10—20 MΩ) заряжается от батареи *Б-1000*. пряжение с конденсатора подается на дефлекторные пластины катодной трубки циллографа.

Лампа *6Ж7* оказалась удобной для развертки благодаря малой зависимости анод- го тока от анодного напряжения. Анодный ток, при помощи которого разряжается нденсатор C_1, в значительной области анодного напряжения остается практически стоянным, благодаря чему осуществляется равномерная развертка во времени (при ределенных режимах в области анодного напряжения 700—100 V, анодный ток меняется только на 2—3%).

В наших опытах скорость развертки варьировалась изменением емкости конден- тора C_1. Исходное состояние измерительной схемы характеризуется следующими оментами: лампа *УО-186* отперта; через лампу и, следовательно, через ячейку ходит поляризующий ток, сила которого варьируется заданием анодного напря- ения на лампе *УО*-186. Лампа *6Ж7* при этом заперта батареей *Б-100*, конденсатор полностью заряжен, через сопротивление R_1 ток не течет, и светлое пятно находится начала координатных осей. При замыкании ключа *К* сетка запертой лампы *6Ж7* единяется с катодом, лампа опирается и конденсатор C_1 начинает разряжаться через мпу *6Ж7*, при этом отрицательный импульс (около 100 V) с анода этой лампы дается на управляющую сетку лампы *УО-186*, запирает ее и, таким образом, раз- ыкает ток в ячейке. Измерения показали, что размыкание тока происходит практи- ски полностью: остаточный ток не превышает $5 \cdot 10^{-8}$ A. Равномерно изменяющееся апряжение на конденсаторе C_1 подается на дефлекторные пластинки осциллографа.

Усилитель

В нижней половине общей схемы измерительной установки представлена подроб- ая схема усилителя. Усилитель предназначен для усиления изменяющейся во времени азности потенциалов между испытуемым электродом и электродом сравнения. Усили- тель, будучи собран по инверсной пушпульной схеме на проволочных безиндукцион- ых сопротивлениях, позволил свести к минимуму искажения, связанные с нелиней- остью характеристик усилительных ламп. Как это видно из приведенной схемы, силитель дает возможность менять коэффициент усиления в широком интервале: мплитуда сигнала в 3—4 mV на входе усилителя давала на выходе около 300— 350 V, что соответствует амплитуде на экране осциллографа около 50—60 мм.

Все питание усилителя осуществлялось при помощи батарей и аккумуляторов, благодаря чему достигалась устойчивая работа усилителя. Постоянство работы усили- теля контролировалось измерением анодных токов при помощи миллиамперметров, включенных в анодные цепи каждого каскада усилителя.

Осциллограф с камерой

В качестве катодной трубки была использована 7-дюймовая трубка — с голубым экраном, с тремя анодами (детали питания трубки не указаны на общей схеме). Для питания трубки был изготовлен выпрямитель на 3000 V. Напряжение на каждом аноде изменялось при помощи потенциометров. Путем подбора значений напряжений на каждом аноде удавалось фокусировать яркое интенсивное пятно до величины 1—1,5 мм. Чувствительность при этом составляла 5—6 V на миллиметр смещения по экрану. Фотографирование производилось снаружи камерой с объективом $f = 1:2$. Съемка производилась на пленке «Изопан ультра» чувствительностью 23 дин. Катод- ная трубка и фотоаппарат находились в темной камере, в верхней части которой имелось смотровое окошко, благодаря наличию которого можно было следить за тем, что проис- ходит на экране катодной трубки. Для того чтобы иметь возможность фотографировать данным аппаратом с близкого расстояния и производить запись многих кривых на од- ном и том же кадре пленки, к основному затвору (см. рис. 1, затвор *II*) была сделана насадка с короткофокусной линзой (17 см) и дополнительным затвором (затвор *I*). Бла- годаря такому устройству представлялась возможность при открытом затворе *II* при помощи затвора *I* фотографировать несколько кривых на том же самом кадре пленки. Изображение на экране в 50—60 мм регистрировалось на пленке в 10—12 мм. Камера

«Контакс» оказалась удобной для решения задачи фотографирования благодаря том что задняя стенка аппарата снимается, фокусировка на пленку может быть проведена достаточно четко.

Синхронизация

По характеру исследования требуется прервать поляризующий ток и дать начал развертки явления во времени. Кроме того, необходимо обеспечить и одновременно фотографирование явления (чтобы избежать предварительного засвечивания фотопле ки). Как уже было сказано, синхронизация осуществляется путем замыкания ключа K при этом светлое пятно равномерно перемещается по экрану под действием равномерн изменяющегося напряжения на конденсаторе C_1. Одновременно импульс с ячейки по дается на вход усилителя и, следовательно, на другую пару дефлекторных пласти катодной трубки. Таким образом светлое пятно на экране перемещается одновремен в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Поскольку движение в одном и них происходит с равномерной скоростью и, следовательно, дает равномерную ос времени, постольку результирующая кривая движения светлого пятна передает наиболее простом виде закон изменения потенциала со временем.

Изучаемое в данной работе явление длится всего несколько десятитысячны долей секунды. Чтобы избежать засвечивания пленки до и после фотографировани основного явления, ключ K был вделан в дополнительный затвор(I) и замыкался тольк в тот момент, когда шторки этого затвора были полностью открыты. Продолжительност времени максимально открытого затвора составляет тысячные доли секунды и вполне достаточна для того, чтобы зарегистрировать на пленке основное явление. Таким методом удалось осуществить синхронизацию процесса размыкания тока, начала развертки и почти одновременное начало фотографирования быстропротекающего процесса.

Масштаб осей координат

Масштаб оси времени (в нашем случае горизонтальная ось) определяется наложением на соответствующую пару дефлекторных пластин трубки переменного тока частотой 10 000 Hz. По виду получающихся синусоид можно судить как о времени, так и о степени равномерности развертки. Масштаб оси потенциалов (вертикальная ось) определяется путем подачи на вход усилителя импульса от разряжающего конденсатора за время порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-3}$ сек. Конденсатор C_2 известной емкости заряжался и разряжался через известное сопротивление R_3, которое было последовательно включено в цепь поляризующейся чейки. Для повторной проверки правильности определения масштабов осей времени и потенциалов на том же кадре регистрировалось изменение напряжения разряжающегося конденсатора с постоянной времени порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-3}$ сек. Зная точно значение емкости и сопротивления, можно было для любого отрезка времени предсказать, какое должно быть изменение напряжения. Масштаб оси потенциалов может быть также определен по синусоиде, если точно знать амплитуду переменного напряжения, подаваемого на вход усилителя.

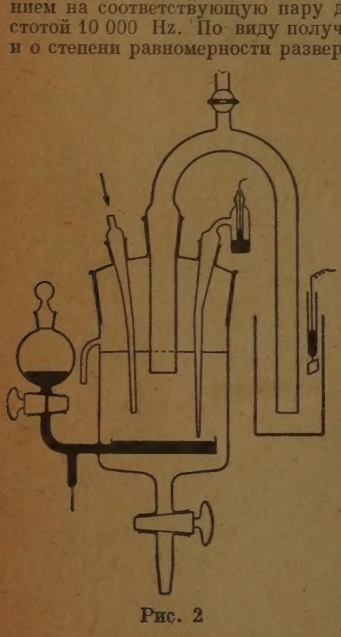


Рис. 2

Проведение опыта

Прибор, в котором производились измерения, изготовлен из простого стекла (рис. 2). Устройство прибора, как видно из рисунка, давало возможность производить обновление поверхности ртутного катода. Анодное пространство удалено от катодного пространства, что исключало возможность попадания в катодное пространство ледов платины и кислорода. Измерения проведены в растворе однонормальной серной кислоты. Электродом сравнения служил окиснортутный электрод в том же самом растворе серной кислоты (0,70 V против водородного электрода в том же самом растворе). Раствор серной кислоты приготовлялся из перегнанного химически чистого серного ангидрида и дважды перегнанной дестиллированной воды. Раствор дополнительно очищался катодной поляризацией ртутного электрода. Все загрязнения, которые в основных измерениях могли оказывать влияние при поляризации, при такой очистке были извлечены из раствора.

После тщательной очистки и длительного пропускания водорода через раствор обновленной поверхности ртутного катода (20 см²) снималась кривая перенапряжения водорода. Измерение потенциала электрода после выключения тока производилось только по получении хорошо воспроизводимой кривой перенапряжения.

Запись осциллограмм производилась в следующем порядке: вначале открывался ровной затвор фотоаппарата, далее, не подавая на вход усилителя никакого сигнала, открывался вспомогательный затвор на 0,01 сек., при этом светлое пятно, двигаясь равномерно, давало нам горизонтальную ось времени (кривая *I* и *I'* рис. 3); далее на вход усилителя подавалась от генератора небольшая амплитуда переменного тока точно известной частоты. При нажатии ключа *K* в направлении оси времени пробегает синусоида, которая и фиксируется на пленку (кривая *II* рис. 3). В третий раз открывали затвор, когда на вход усилителя подавалось напряжение с разряжающегося конденсатора малой емкости (постоянная времени $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$ сек.), в этом случае светлое пятно делает острый бросок по оси потенциалов. Величина этого броска характеризует масштаб по потенциалов, так как изменение напряжения точно известно (кривая *III* рис. 3). Далее на вход усилителя подавалось напряжение с конденсатора большой емкости с постоянной времени порядка $1 \div 2 \cdot 10^{-3}$ сек. Получающаяся кривая *IV* (рис. 3) почти прямолинейна, так как усиливается часть начального, практически линейного, участка кривой разряда конденсатора. После записи масштабов осей времени и потенциалов производится запись основного нашего явления путем подключения на вход усилителя измерительной ячейки (кривая *V* рис. 3). По окончании фотографирования закрывается основной затвор фотоаппарата и дальнейшее фотографирование производится на следующем кадре пленки. Для каждой плотности тока фотографирование производилось на 2—3 кадрах. Пленка проявлялась проявителем Д-76.

Результаты опытов

В настоящей работе исследовано перенапряжение водорода на ртутном катоде в интервале плотностей тока от $5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ А/см² в растворе нормальной серной кислоты.

В табл. 1 приведены результаты этих измерений. В указанном интервале плотностей тока снимались кривые изменения потенциала после выключения поляризующего тока.

На рис. 3, 4, 5 приведены типичные осциллограммы. Как видно из рисунков, хотя ширина линий и не очень мала, однако достаточна, чтобы определить отрезки времени порядка $\div 2 \cdot 10^{-5}$ сек. (одному периоду соответствует время $1 \cdot 10^{-4}$ сек.) На рис. 3 кривая *V* показывает изменение потенциала электрода после выключения тока порядка $1 \cdot 10^{-4}$ А/см².

Таблица 1

Плотность тока в А/см²	$-\lg i$	Перенапряжение, η
$5 \cdot 10^{-5}$	4,30	0,918
$1 \cdot 10^{-4}$	4,00	0,947
$2 \cdot 10^{-4}$	3,70	0,980
$4 \cdot 10^{-4}$	3,40	1,012
$8 \cdot 10^{-4}$	3,09	1,044
$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,79	1,079
$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,52	1,111
$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22	1,150
$1,10^{-2}$	2,00	1,179

Кривая *IV* того же рисунка относится к разряжающемуся конденсатору известной емкости. Как видно из рисунка, спад потенциала после выключения тока указанной плотности происходит по линейному закону. Изменение потенциала за $3,5 \cdot 10^{-4}$ сек. в этом опыте составляло около 2 mV. Можно с досаточной степенью точности считать, что саморазряд электрода в этом случае происходит со скоростью, равной току в момент выключения. Расчет емкости электрода в этом случае можно производить по формуле:

$$C\Delta\eta = i_0 t, \qquad (1)$$

где C — емкость электрода, отнесенная к единице поверхности; $\Delta\eta$ — изменение потенциала за время t с момента выключения тока; i_0 — плотность тока к моменту выключения.

При больших плотностях начального тока, когда изменение потенциала после выключения тока происходит с большей скоростью, сила тока саморазряда электрода заметно изменяется вместе с изменением по-

тенциала ртутного катода. На рис. 5 приведена осциллограмма изменени потенциала ртутного катода при плотностях начального тока соответ ственно 1, 2, 4 и $8 \cdot 10^{-4}$ А/см². Изображенные на рис. 4 осциллограммы по лучены при плотности тока 8 и $16 \cdot 10^{-4}$ А/см².

Как видно из приведенных осциллограмм, изменение потенциала элек трода после выключения тока уже при плотности тока $4 \cdot 10^{-4}$ А/см² следуе по нелинейному закону. В этом случае расчет емкости электрода следуе производить по формуле, учитывающей зависимость тока саморазряда о потенциала. Для ртутного катода зависимость потенциала от плотност тока достаточно хорошо передается формулой Тафеля. Подставляя зависи мость $\eta = f(\lg i)$ в уравнение (1) и производя интегрирование, полу чаем формулу:

$$\eta_t = \eta_0 - b \lg\left(1 + \frac{i_0 t \cdot 2{,}3}{Cb}\right), \qquad (2)$$

где η_0 — значение перенапряжения в момент выключения тока i_0, η_t — значение перенапряжения к моменту t после выключения тока.

Формула выведена в предположении, что емкость электрода C и коэффициент b в уравнении Тафеля сохраняются постоянными в данном интервале значений перенапряжения. Для малых значений изменений перенапряжения уравнение (2) переходит в уравнение (1).

Из полученных данных по изменению потенциала ртутного катода после выключения тока, а также из кривой перенапряжения водорода для данного катода была вычислена емкость ртутного катода. Результаты определения емкости ртутного катода при различных плотностях тока приведены в табл. 2.

Там же приведены значения емкости эталонного конденсатора C_2 (102,5 μF), определяемые для контроля правильности установления масштаба координатных осей (времени и потенциала).

Таблица 2

Плотность тока в А/см²	Потенциал катода относ. водородного электрода в том же растворе	Емкость ртутного катода в μF/см²	Емкость эталонного конденсатора (102,5 μF)
$5 \cdot 10^{-5}$	1,618	19,0	104,0
$1 \cdot 10^{-4}$	1,647	19,3	106,5
$4 \cdot 10^{-4}$	1,712	19,5	108,0
$8 \cdot 10^{-4}$	1,744	18,8	102,5
$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,779	19,4	108,5
$3 \cdot 10^{-3}$	1,811	18,1	98,0
$6 \cdot 10^{-3}$	1,850	18,3	98,0

В столбце 3 (табл. 2) приведены результаты вычисления емкости ртутного катода для различных плотностей тока. Вычисление емкости производилось по уравнению (2). Коэффициент b в нашем случае был равен 0,11. Как видно из приведенных результатов, емкость ртутного катода в значительном интервале потенциалов оказалась равной $18{,}5 \mp 1 \cdot$ μF/см² видимой поверхности ртутного катода. Найденное значение емкости ртутного катода удовлетворительно совпадает со значениями емкости, полученными другими методами [22—23].

Значение емкости ртутного катода, равное 18—20 μF, указывает на то, что саморазряд ртутного катода, повидимому, происходит за счет разряда ионов двойного электрического слоя и что на поверхности катода отсутствуют адсорбированные электромоторноактивные атомы водорода.

едставляется интересным продолжить исследования в области больших отностей тока.

В заключение выражаю благодарность академику А. Н Фрумкину Л. А. Проскурнину за внимание и интерес, проявленные к настоящей боте.

Выводы

1. В настоящей работе разработана методика измерения потенциала электрода в короткие промежутки времени после выключения поляризующего тока.

2. Разработанная методика была использована для изучения состояния поверхности поляризованного ртутного катода в растворе нормальной рной кислоты. Сняты осциллограммы изменения потенциала ртутного тода после выключения тока различной плотности.

3. Определено значение емкости ртутного катода в растворе нормальной рной кислоты. Найденное значение емкости 18—20 $\mu F/см^2$ видимой верхности хорошо согласуется со значениями, определенными другими чодами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26.VII. 1949

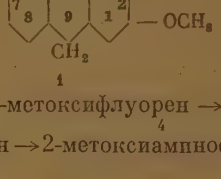
ЛИТЕРАТУРА

. Е. И. Шпитальский и В. В. Пичета, Ж. РФ-ХО., **8**, 1351, 1928.
. Е. И. Шпитальский, Z. Elektrochemie, **30**, 491, 1924.
. S. Glasstone, Trans. Farad. Soc., **123**, 2926, 1923.
. S. Glasstone, Trans. Farad. Soc., **125**, 250, 1924.
. S. Glasstone, Journ. Chem. Soc., **125**, 2414, 1924.
. J. Newbery, Proc. Roy. Soc., **107**, 486, 1925.
. J. Newbery, Journ. Chem. Soc., **125**, 511, 1924.
. F. Bowden, Trans. Farad. Soc., **23**, 571, 1927.
. F. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A**, **120**, 59, 1928.
. E. Baars, Sitz. Ges. Beförd. Naturwiss. Marburg, **63**, 213, 1928.
. J. Newbery, Trans. Amer. El. Soc., **58**, 187, 1930.
. G. Armstrong a. V. Butler, Trars. Farad. Soc., **29**, 1261, 1933.
. A. L. Ferguson, Trans. Am. El. Soc., 76, допечат. 14, 1939.
. А. Н. Фрумкин, Acta Physicocchim, **18**, 29, 1943.
. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, **20**, 667, 1946.
. A. Hickling a F. Salt, Trans. Farad. Soc., **33**, 1540, 1937.
. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., **36**, 1226, 1940.
. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc.в, **37**, 224, 1941.
. A. Hickling a F. Salt, Trans. Farad. Soc., **37**, 319, 1941.
. A. Hickling a F. Salt, Trans. Farad. Soc., **37**, 333, 1941.
. A. Hickling a F. Salt, Trans. Farad. Soc., **38**, 574, 1942.
. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Far. Soc. **31**, 110, 1935.
. Т. П. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta Phys. Chim. USSR **44**, 819, 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА 2-МЕТОКСИ-7-АМИНОФЛУОРЕНОНА

М. Х. Глузман, Л. С. Палатник и Д. Е. Плоткина

Экерт и Лангэкер [1] работавшие над производными флуорена, проделали с метоксифлуореном



такой ряд операций: 2-метоксифлуорен $\xrightarrow{3}$ 2-метоксинитрофлуорен $\xrightarrow{4}$ 2-метоксинитрофлуоренон $\xrightarrow{5}$ 2-метоксиаминофлуоренон $\rightarrow$ 2-метоксиацетиламинофлуоренон.

Положение нитрогруппы ими не было установлено. Впоследствии Руиц [2] на основании экспериментальных исследований приписал нитрогруппе положение 3.

Двое из нас показали, что 2-метоксиаминофлуоренон, полученный Экертом и Лангэкером, представляют собой 2-метокси-7-аминофлуоренон, для изготовления которого они в этой же статье предлагают синтетическую схему. Поэтому мы в настоящей работе будем называть вещество 4, которое до настоящего времени в литературе обозначалось, как 2-метокси-3-аминофлуоренон, 2-метокси-7-аминофлуореноном.

При ацетилировании 2-метокси-аминофлуоренона Экерт и Лангэкер получили смесь желтых и красных кристаллов ацетиламинометоксифлуоренона. Им не удалось получить в чистом виде желтые и красные кристаллы и изучить их состав. Они лишь высказали предположение, что различный цвет кристаллов ацетиламинометоксифлуоренона обусловлен наличием двух изомерных аминов и соответствующих им нитропроизводных, полученных при нитровании 2-метоксифлуорена.

Мы разработали способы [3] получения в чистом виде желтых и красных кристаллов ацетиламинометоксифлуоренона и изучили их состав. Они оказались полиморфными модификациями 2-метокси-7-ацетиламинофлуоренона.

Для доказательства того, что желтые и красные кристаллы 2-метокси-7-ацетиламинофлуоренона являются полиморфными модификациями, мы можем привести следующие данные:

1. Желтые кристаллы, при нагревании до 206—210° переходят в красные в течение 10—15 мин. и плавятся, как и последние, при 237°.

Обратный переход — из красных кристаллов в желтые—непосредственным охлаждением нам осуществить не удалось. Для этой цели превращенные в красную форму кристаллы нагреты до 237—240° медленно охлаждались (температура падала на 3° в час).

Переход красных кристаллов в желтые имеет место при медленном охлаждении хлорбензольного раствора ацетиламинометоксифлуоренона, а также, если выпавшие, при быстром охлаждении, красные кристаллы не

елять от маточного раствора; по- 1—2-часового стояния красные исталлы желтеют.

Перекристаллизация красных кри- ллов из этилацетата или мети- ого спирта всегда ведет к обра- ванию желтой модификации.

2. Желтые и красные кристаллы еют одинаковый молекулярный вес одно и то же содержание ацетиль- х групп.

3. Желтый продукт, высушенный течение многих часов при 150° до стоянного веса, будучи переведен- м в красный при 210°, не теряет в се. Потери в весе не наблюдалось кже и при длительной сушке рас- ава при 240°.

Желтые кристаллы, перекристал- зированные из хлорбензола, не держат хлора. Все это указывает то, что различная окраска кри- аллов не обусловлена наличием мо- екулярных соединений с раствори- елем.

4. Растворы желтых и красных ристаллов, при одинаковой их кон- ентрации в одном и том же раство- ителе окрашены в одинаковый цвет; разбавленных растворах — желтый, в концентрированных — красный. пектры поглощения обеих модифи- аций в видимой и ультрафиолето- ой областях одинаковы.

5. Наконец, доказательством того, то желтые и красные кристаллы вляются различными модифика- иями 2-метокси-7-ацетиламинофлуо- енона, служит рентгено-структур- ый анализ. В табл. 1 помещены дан- ые о межплоскостных расстояниях интенсивности соответствующих тражений, найденные из дебаеграмм елтых и красных кристаллов, сня- ых в лучах меди.

Как видно из этой таблицы, интер- еренции от обеих форм исследуемого вещества заметно различаются между обой (как по положению, так и по нтенсивности). Особенно характер- ыми являются отражения от следую- щих плоскостей.

Для желтых кристаллов $d=3{,}16$ Å.
Для красных кристаллов $d=3{,}52$ и $2{,}97$ Å.

Таким образом, полагая, что об- разование изомерных аминов в иссле-

Таблица 1

Желтые кристаллы														
d в Å		3,16		2,88	2,68	2,49		2,06	1,94	1,71	1,62	1,53	1,11	1,05
Интенсивность отражений		Очень сильн.		Очень слаб.	Слаб.	Средн.		Очень слаб.	Средн.	Слаб.	Слаб.	Слаб.	Очень слаб.	
Красные кристаллы														
d в Å	3,52		2,97			2,50	2,19		1,93	1,73				
Интенсивность отражений	Очень сильн.		Сильн.			Средн.	Средн.		Слаб.	Средн.				

дуемом случае невероятно, так как неизвестны случаи, когда метокси-ацетиламиногруппы могли бы под влиянием растворителей мигрировать из одного положения в другое и обратно, можно утверждать, что желтые и красные кристаллы являются полиморфными структурными модификациями 2-метокси-7-ацетиламинофлуоренона.

Выводы

1. Показано, что получающиеся при ацетилировании 2-метокси-7-аминофлуоренона желтые и красные кристаллы представляют собой полиморфные модификации. Подтверждением этому служат взаимный количественный переход модификаций, одинаковые молекулярные веса и ацетильные числа, одинаковые спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях, а также данные рентгеноструктурного анализа.

Государственный университет
Харьков

Поступила
5.X.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eckert, E. Langecker, Journ. f. prakt. Chemie, **118**, 280—281, 1928.
2. C. Ruiz, Chem. Abstr., **23**, 5179, 1929.
3. М. Х. Глузман и Д. Е. Плоткина, Труды Института химии ХГУ, **7**, стр. 53, 1950.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МАГНИЯ С ПАРАМИ БРОМИСТОГО ЭТИЛА

В. А. Шушунов и А. П. Ауров

Смешанные магнийорганические соединения играют весьма важную оль в органической химии. Вполне понятно поэтому, что исследованию еакции их синтеза посвящено значительное число работ [1, 2]. В этих аботах изучалась главным образов зависимость выходов магнийорганиеских соединений от природы и концентрации примесей в магнии [3, 4], аличия активаторов металла [5—7], среды, в которой проводится еакция, и т. д.

Кинетика реакции магния с галоидзамещенными углеводородов не изучена до сих ор, хотя результаты таких исследований могли бы сильно облегчить выбор наиболее ыгодных условий ее проведения. Правда, несколько лет назад была предприята попытка исследования кинетики образования магнийбромэтила в эфирном раеворе [8, 9], но при этом были получены весьма скудные и ненадежные данные. В цитированных работах не сделано даже попытки определения температурной зависимости корости реакции. Методика их эксперимента также весьма несовершенна.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики реакции магния с парами ромистого этила. Нам удалось подобрать такие условия проведения опыта, при коорых химический процесс находится в кинетической области. Кроме того, отсутствие примесей к галоидалкилу делает более легкой задачу исследования механизма реакции.

Уже ранее мы установили [10, 11], что реакция некоторых металлов или сплавов с галоидалкилами протекает с самоускорением. Мы полагали, что процесс образования магнийорганических соединений будет также автокаталитическим.

Изучение кинетики подобного типа реакций упрощается тем, что вместо измерения скорости химического процесса можно воспользоваться определением периода индукции. Ранее мы показали [10], что такая замена весьма благоприятно отражается на результатах исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление и очистка веществ

Мы работали с магнием, содержащим 0,19% кремния. Алюминия, меди, марганца и свинца в магнии не обнаружено. Следует также отметить, что использованная нами методика приготовления образца металла для проведения опытов позволяла получить пленку из магния с содержанием примесей не более 0,01%. Это следует из работы [12], специально посвященной очистке магния перегонкой.

Бромистый этил мы приготовляли и очищали общеизвестными методами. Нами было установлено, что присутствие в галоидалкиле даже следов воды сильно отражается на скорости реакции магния с галоидзамещенным. С целью устранения этого осложнения мы весьма тщательно сушили галоидалкил и эфир, перегоняя их через слой пятиокиси фосфора. Перегонка осуществлялась путем вымораживания паров твердой углекислотой в приборе, из которого воздух заранее откачали. Высушенные таким способом органические соединения в дальнейшем не имели контакта с атмосферой. Парами этих реактивов мы заполняли колбы *1* и *2* до давления, значительно более низкого, чем упругость их паров при комнатной температуре.

Установка и последовательность в проведении опытов

Для исследования кинетики реакции магния с парами галоидалкилов мы пользовались вакуумной установкой, схематически изображенной на рис. 1. Наиболее ответственной ее частью является реакционный сосуд, изображенный отдельно на рис. 2.

Реакционный сосуд представляет собой стеклянную трубку *17* (10 мм в диаме и 14 см длины) и цилиндр *18* с впаянными в него платиновыми проволоками *20*. Посл ние соединены между собой спиралью *19*, из тонкой вольфрамовой проволоки (0,2 в диаметре). Один конец стеклянной трубки *17* раздут в виде шарика диаметром 20 м а другой — имеет шлиф. При помощи шлифа трубка *17* соединялась с пробкой, перед дящей в цилиндр *18*. В последнем было сделано несколько отверстий, необходимых д откачки газов из шарика.

На рис. 2 изображен реакционный сосуд в рабочем состоянии.

В процессе выполнения эксперимента нами соблюдалась следующая последо тельность в проведении каждого опыта. Прежде всего удалялся с своего места жидко ный термостат *6*, что нам позволяло производить в дальнейшем необходимые опера с реакционным сосудом *5* (рис. 1). Отделив установки трубку реакционного сосуда *17* (рис. мы помещали на спираль *19* металлический ш рик диаметром 2,5 мм. После этого при помо шлифа трубка *17* вновь соединялась с вакуумн установкой и через краны *11* и *13* из реакцио ного сосуда быстро откачивался воздух до вак ума порядка 10^{-6} мм рт. ст. Пропуская электр ческий ток через вольфрамовую спираль *19*, м перегоняли металл на стенки шарика реакцио ного сосуда, помещенного в термостат с жидк стью комнатной температуры. Для того чтоб пленка из перегнанного магния имела постоянну

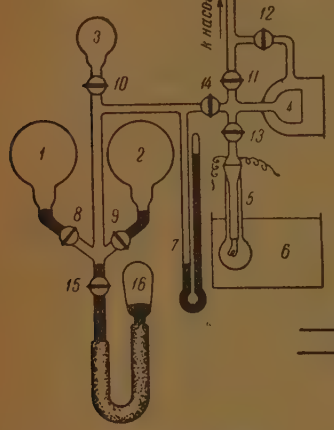


Рис. 1. Схема вакуумной установки

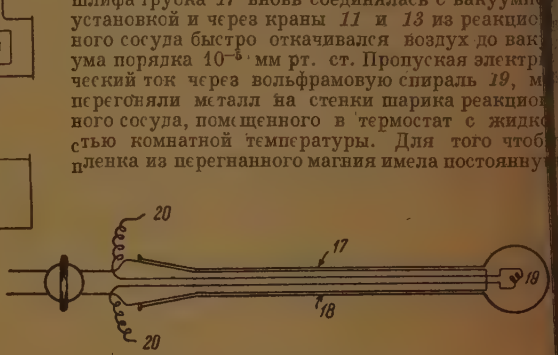


Рис. 2. Реакционный сосуд

поверхность, в реакционный сосуд был помещен цилиндр *18*, затрудняющий проникновение металлических паров в трубку. Так как зазор между этим цилиндром и трубкой *17* весьма мал (около 0,5 мм), то пары магния конденсировались только на внутренней поверхности шарика реакционного сосуда и торцевой части цилиндра *18*, образующей совместно с этим шариком полную сферу.

Одновременно с перегонкой магния из колбы *1* при закрытом кране *14* мы набирали парообразный галоидалкил до определенного давления p_1, измеряемого ртутным манометром *7*. Колба *2* была заполнена парами диэтилового эфира и колба *3* — газом, влияние примесей которого нами исследовалось.

Для того чтобы при хранении паров органических соединений в колбах *1* и *2* не происходило их поглощения вакуумной смазкой кранов *8* и *9*, последние были защищены ртутными затворами. Как видно из рис. 1, ртутные затворы для этих кранов легко создать путем поднятия заполненного ртутью сосуда *16* и крана *15*.

Когда перегонка металла закончена, на что требуется 2—2,5 мин., и подготовлена вышеописанным способом порция паров галоидалкила, термостат заменялся другим с жидкостью нужной температуры.

Положив 2—3 мин., чтобы реакционный сосуд принял температуру термостата, быстро закрывали краны *11* и *13* и через кран *14* впускали пары галоидалкила в перепускной сосуд, состоящий из трубок между этими тремя кранами и мембранного манометра *4*. После этого кран *14* закрывался. Здесь мы имели давление паров p_2. Наконец, открывался кран *13* и одновременно с этим включался секундомер. Этот момент мы считали за начало наблюдения за реакцией. С открытием крана *13* давление вновь понижалось до p_3, так как увеличился объем.

Определив соотношение давлений $p_1 : p_2 : p_3$ еще до опыта, мы установили значение p_1, необходимое для создания определенного давления p_3 паров галоидалкила в реакционном сосуде.

Реакция магния с парами галоидалкилов сопровождается падением давления в реакционном сосуде, так как образующееся смешанное магний органическое соединение при температуре наших опытов обладает весьма малой летучестью. Это обстоятельство позволяет следить за интен-

ностью процесса по падению давления, которое измеряется при помощи бранного манометра *4*.

Когда реакция заканчивалась и прекращалось падение давления со менем, мы закрывали кран *13* и отделяли от вакуумной установки труб- реакционного сосуда. После тщательного промывания реакционного уда сначала соляной кислотой, потом водой и, наконец, ацетоном он лился.

Новый опыт проводился в той же последовательности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Мы изучили кинетику реакции магния со следующими галоидзаменными: 1) CH_3Cl, 2) CH_3Br, 3) CH_3J, 4) C_2H_5Cl, 5) C_2H_5Br и 6) C_2H_5J. иболее подробно была изучена кинетика реакции магния с парами H_5Cl и C_2H_5Br; реакцию магния с другими галоидалкилами мы исслевали менее обстоятельно.

Продукт реакции $Mg + C_2H_5Br$ анализировался следующим образом. Быстро сачав пары галоидалкила, не вступившего в реакцию, из специально приделанного акуумной установке резервуара, мы перегоняли абсолютно сухой эфир в реакционный уд, шарик которого был погружен в жидкий воздух.

Когда шарик с магнием и продуктом реакции был заполнен перегнанным эфиром, отделяли трубку реакционного сосуда от вакуумной установки и при помощи кетона ихлера [2] производили пробу на присутствие магнийорганических соединений в ирной вытяжке. Во всех случаях наших опытов эта проба дала положительный эфкт.

Для количественного анализа магнийбромэтила мы обрабатывали водой эфирную тяжку и титрованием раствором HCl определяли содержание гидроокиси магния пробе. Многократный анализ позволил нам объяснить 95—100% падения давления H_5Br образованием магнийорганического соединения.

Характер кинетических кривых

Реакция магния с парами галогенидов сопровождается понижением авления в реакционном сосуде. Это падение давления — Δp обусловлено бразованием весьма малолетучего соединения $Mg\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}$, и, следователь- о, оно характеризует интенсивность химического процесса.

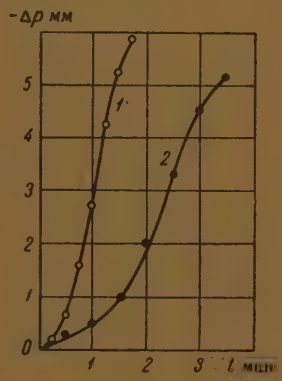


Рис. 3. Кинетика реакции магния с парами бромистого (кривая *1*) и хлористого (кривая *2*) этила. $p = 20$ мм, $t = 60°C$

Кинетические кривые рис. 3 показывают, что в начале реакции давление падает сравнительно медленно (индукционный период), затем быстрее. Такое самоускорение реакции обусловлено специфическим течением топохимических процессов.

Мы заметили, что падение давления галоидалкила в начальной стад реакции может быть описано уравнением:

$$-\Delta p = at^3,$$

где — Δp — падение давления галоидалкила, t — время реакции, a величина, постоянная для данных условий проведения опыта.

В результате взаимодействия магния с парами C_2H_5Br образует плотная плавка из продукта реакции, сильно затрудняющая молекул галоидалкила доступ к поверхности металла. Толщина защитной плен мало зависит от природы галоидалкила, температуры и давления.

Если в реакционном сосуде имелось недостаточное для образован такой пленки количество галоидзамещенного, то в результате химическ реакции наблюдалось падение давления до 85—95% его начального зн чения. Последнее обстоятельство дает основание полагать, что в начал ной стадии реакции, когда пленка из $Mg\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}$ еще очень тонкая, реакци находится в кинетической области, и ее скорость не зависит от скорост диффузии молекул пара C_2H_5Br к поверхности металла.

Для количественной характеристики кинетики реакции магния с па рами галоидалкилов, как и раньше (10), мы выбрали период индукци Периодом индукции τ мы условно назвали время, за которое давлени паров галоидалкила в результате образования $Mg\begin{matrix}Br\\C_2H_5\end{matrix}$ понижалос на 0,2 мм рт. ст. Период индукции закономерно изменяется с температу рой и давлением, а также в значительной степени зависит от природы га лоидалкила.

Зависимость периода индукции от давления паров бромистого этила

Период индукции изученной нами реакции закономерно сокращается с повышением давления паров галоидалкила. Для количественного ис следования этой зависимости мы проделали две серии опытов при 40 и 60° С, изменяя давление от 2 до 30 мм рт. ст.

Зависимость τ от p может быть описана эмпирической формулой:

$$\tau p = \text{const}. \qquad (2)$$

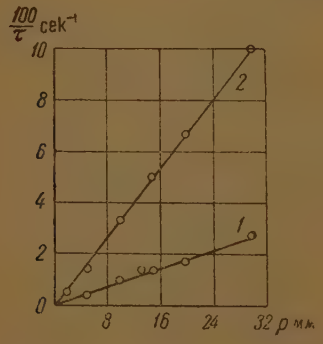


Рис. 4. Зависимость τ от p для реакции $Mg + C_2H_5Br$. Кривые *1* и *2* сняты соответственно при 40 и 60°С

С целью проверки этой формулы мы по экспериментальным данным построили графики в координатах $\frac{1}{\tau}$ и p (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, что подтверждает справедливость равенства (2).

Зависимость периода индукции от температуры

Ы изучили реакцию магния с парами бромэтила в области изменения ıератур от 20 до 300° С. Было установлено при этом, что при неизмен- начальном давлении галоидалкила период индукции понижается остом температуры.

Зависимость τ от T удовлетворительно описывается формулой Арре-:а:

$$\tau = ke^{\frac{E}{RT}}, \qquad (3)$$

k — функция давления паров галоидалкила.

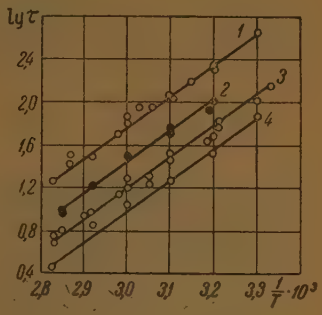


Рис. 5. Зависимость $\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для реакции $Mg + C_2H_5Br$. Прямые *1*, *2*, *3* и *4* отвечают давлению 5, 10, 20 и 30 мм

На рис. 5 зависимость $\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ изображена графически. Эксперимен-ные точки хорошо ложатся на прямые, построенные в координатах и $\frac{1}{T}$. Из наклона прямых мы вычислили кажущуюся энергию акти-ии реакции магния с парами бромистого этила. Она оказалась равной 000 кал/моль.

Скорость реакции $Mg + C_2H_5Br$ растет с температурой до 170—180° С. льнейшее повышение температуры вызывает термический распад маг-бромэтила. Уже при 200° С процесс термического разложения $Mg\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}$ г с заметной скоростью, при температуре выше 230° — весьма быстро, ри 300° С со взрывом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механизм реакции образования магнийорганических соединений можно дставить в виде следующей схемы. Адсорбированная на поверхности ния молекула галоидалкила вступает в химическую реакцию с атомом алла, и при этом образуется молекула смешанного магнийорганиче-го соединения:

$$Mg + C_2H_5Br \xrightarrow{k_1'} Mg\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}. \qquad (I)$$

Возможна и обратная реакция, протекающая с большей энергией акти-ии, чем реакция (I)

$$Mg\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix} \xrightarrow{k_2'} Mg + C_2H_5Br. \qquad (II)$$

Скорость суммарной реакции образования $Mg\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}$ равна раз сти скоростей прямого (I) и обратного (II) химических процессов:

$$w = w_1 - w_2.$$

Так как скорость топохимической реакции пропорциональна пове ности раздела фаз, то равенство (4) примет следующую форму:

$$w = \frac{dx}{dt} = k'_1\, b p^{1/n}\, x^{2/3} - k'_2\, x^{2/3},$$

где x — масса вновь образовавшегося вещества, а величина $bp^{1/n}$ пр ставляет собой поверхностную концентрацию адсорбированных молек C_2H_5Br.

Полагая

$$bk'_1 = k_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \text{ и } k'_2 = k_2\, e^{-\frac{E_2}{RT}},$$

мы имеем

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_1\, p^{1/n}\, e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}\right) x^{2/3} = \varphi x^{2/3};$$

после интегрирования уравнения (7) получаем

$$x = \frac{1}{27}\varphi^3 t^3.$$

Уравнение (8) справедливо только для начальной стадии реакции, т как при интегрировании мы считали $p = \text{const}$.

Масса вновь образующегося вещества пропорциональна паде давления паров C_2H_5Br, поэтому равенство (8) будет иметь вид:

$$-\Delta p = \frac{1}{27}\varphi^3 t^3 = a' t^3.$$

Формула (9) совпадает с экспериментально установленной закон мерностью (1).

В наших опытах за период индукции τ принималось время, в течен которого давление пара галоидалкила понижалось на 0,2 мм рт. ст. П этому

$$\varphi\tau = \left(k_1 p^{1/n} e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2\, e^{-\frac{E_2}{RT}}\right)\tau = \text{const}.$$

При постоянной температуре и при $n = 1$ формула (10) выражает л нейную зависимость τ от p и совпадает с формулой (2), если принять вт рой член скобки равным нулю. Из рис. 4 видно, что эта закономерност хорошо подтверждается опытными данными.

Формула (10) позволяет также определить зависимость τ от T при п стоянном p. При невысоких температурах второй член равенства (1 мал по сравнению с первым и мы им можем пренебречь. Тогда мы буде иметь формулу:

$$\tau e^{-\frac{E_1}{RT}} = \text{const},$$

тождественную формуле (3), по которой мы вычислили E для изученно нами реакции.

При более высокой температуре магнийбромэтил в условиях наши опытов неустойчив, и это обстоятельство не позволило нам определит область температур, в которой играет заметную роль второй член фор мулы (12).

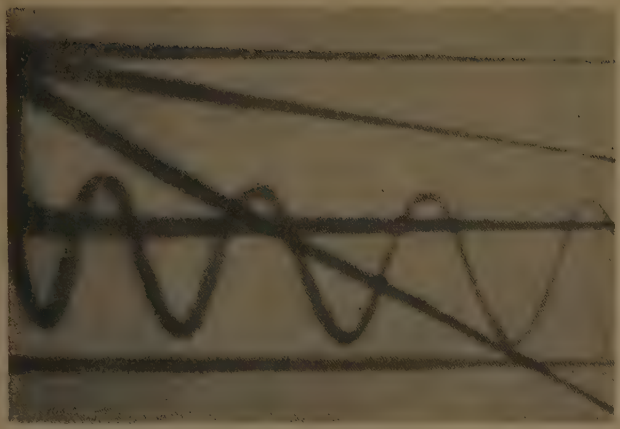


Рис. 3

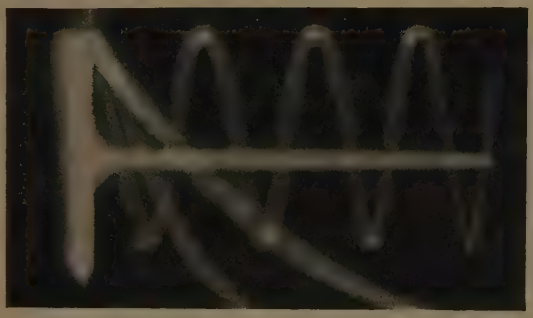


Рис. 4

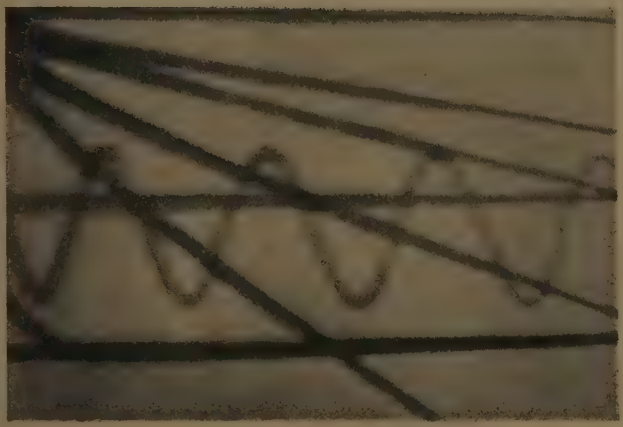


Рис. 5. Плотность тока: a — $1 \cdot 10^{-4}$ А/см²; b — $2 \cdot 10^{-4}$ А/см²; c — $4 \cdot 10^{-4}$ А/см²; d — $8\ 10^{-4}$ А/см²

ВЫВОДЫ

Разработана методика исследования кинетики реакции металлов ·рами галоидалкилов.

Установлено, что реакция образования магнийбромэтила протекает каталитически.

Показано, что период индукции реакции закономерно сокращается стом давления паров галоидалкилов.

. Из температурного коэффициента периода индукции определена щаяся энергия активации реакции магния с парами бромистого а. Она равна 13 000 кал/моль.

Горьковский гос. университет
но-исследовательский институт химии
г. Горький

Поступила
11.X.1949

ЛИТЕРАТУРА

. В. Челинцев, Индвидуальные магнийорганические соединения, Москва, 908.
. Runge, Organometallverbindungen. Die organische Synthese mit Hilfe von rganometallverbindungen, Stuttgart, 1944.
сть русский перевод издания 1932 г.
. Gilman a. L. Heck, Bull. Soc. Chim. France (4), **45**, 250, 1929.
. G. Rochow, Journ. Amer. Chem. Soc., **61**, 3591, 1939.
. Whitmore a. D. Badertscher, Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 158, 1933.
. Taboury, Ann. Chim. (8), **15**, 5, 1908.
. Baeyer, Ber., **38**, 2759, 1905.
. Kilpatrick a. H. Simons, Journ. org. Chem., **2**, 459, 1937.
. Gzemski a. M. Kilpatrick, ibid., **5**, 264; 1940; Journ. Amer. Chem. oc., **62**, 2242, 1940.
. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Кинетический метод физико-химиеского анализа, Изд-во АН СССР, 1948.
. А. Шушунов и А. П. Ауров, Журн. физ. хим., **23**, 1197, 1949.
. Kaufmann u. Ch. Siedler, Z. f. Elektrochemie, **37**, 492, 1931.

КАТАЛИЗ ЭФИРАМИ РЕАКЦИИ МАГНИЯ С ПАРАМИ БРОМИСТОГО ЭТИЛА

В. А. Шушунов, А. П. Ауров и В. А. Горинов

Для ускорения реакции некоторых металлов или сплавов (напри магния, амальгамы натрия, свинцовонатриевых сплавов и т. д.) с гал алкилами пользуются особого рода катализаторами [1—10]. Так катализаторами могут служить простые [6] и сложные [7, 8] эф пиридин, анилин, третичные амины [1, 9], хлористый бутил [10] и других органических соединений. Несмотря на большое значение та реакций, до последнего времени не было ни одной работы, посвящен систематическому исследованию подобного типа катализа.

Мы задались целью изучить характер ускорения реакции син металлоорганических соединений, обусловленного добавками опреде ных химических соединений. Настоящая работа посвящена изуче кинетики реакции магния с парами галоидалкилов, содержащих прим эфиров. Эта реакция нам казалась наиболее простой как в смысле эк риментирования, так и теоретической трактовки ее механизма.

Методика эксперимента

Способы очистки применяемых веществ, установка, использован для исследования кинетики данной реакции, а также последовательно в проведении опытов существенно не отличались от ранее описан [11]. Приготовление смеси паров галоидалкила с эфирами производил за 2 суток до проведения соответствующих опытов.

Результаты и обсуждение эксперимента

Уже ранее было обнаружено, что при повышенной температуре мо быть осуществлена реакция магния с галоидзамещенными углеводоро обычным способом [1, 12, 13]. Пары галоидалкилов вступают в реак с перегнанным в высоком вакууме магнием даже при 30—40° С [11,

Если же синтез магнийорганических соединений проводится в эф ной среде, то реакция идет с большой скоростью уже без всякого на вания. На этом основании было сделано предположение, что эфиры ляются катализаторами [1, 9].

Как было установлено ранее [11, 14], реакция магния с чистым па образным бромистым этилом протекает автокаталитически. Доба эфиров к парообразному C_2H_5Br сильно изменяют характер кри $-\Delta p = f(t)$. С ростом концентрации эфиров в смеси паров с C_2H_5Br са ускорение реакции делается все менее и менее заметным. Наконец, определенном соотношении компонентов оно совсем исчезает.

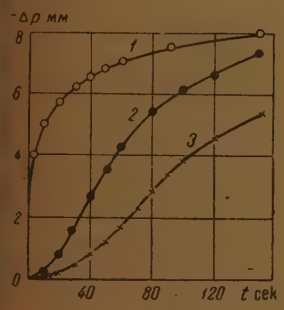
На рис. 1 изображено несколько кинетических кривых. Концен ция эфира, при которой уже нельзя обнаружить саморазгона реак зависит от природы примеси. Так, для этилового эфира эта концентра близка к 12 мол.%, а для метилэтилового эфира она равна всего л 2,5 мол. %.

Скорость образования магнийбромэтила чрезвычайно сильно во стает с добавками эфира. Так, примеси 1,5 мол. % $CH_3OC_2H_5$ к C_2H

$p_{C_2H_5Br} = 10$ мм рт. ст. и $t = 20°C$ повышают скорость реакции ше чем в 100 раз, а добавки 6,1 мол. % $(C_2H_5)_2O$ или изо-$(C_3H_7)_2O$ — в з.

Условленный этими добавками сильный рост скорости реакции ука- т на то, что здесь происходит весьма значительное понижение энер- ктивации. Было показано [11, 14], что для топохимических реакций ного типа применим закон Аррениуса

$$w = ke^{\frac{-E}{RT}}.$$



. 1. Кинетические кривые реакции $+ C_2H_5Br + (C_2H_5)_2O$. Кривые *1* и *2* ты при $p_{C_2H_5Br} = 20$ мм и $t = 60°C$ обавками 18 и 2,5 мол.% $(C_2H_5)_2O$. ивая *3*—снята с чистым C_2H_5Br при тех же условиях

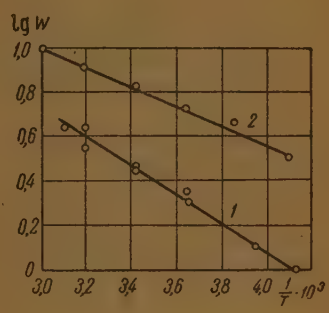


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от температуры. Прямые *1* и *2* сняты при $p_{C_2H_5Br} =$ 10 мм рт. ст., с добавками 12 и 18 мол. % $(C_2H_5)_2O$

Исследуя температурную зависимость скорости реакции образования нийорганических соединений со смесями различного состава, мы обна- или, что E в вышеприведенном уравнении закономерно понижается онцентрацией эфира (рис. 2). При значительном содержании эфира еси (порядка 20—50 мол. %) термический коэффициент скорости дан- реакции весьма мал. Так, например, повышение температуры от) до 40° С сопровождается увеличением скорости реакции магния с па- и бромистого этила, содержащего 18 мол. % $(C_2H_5)_2O$, всего лишь раза.

В приводимой ниже таблице сопоставлено значение E для изученных и случаев топохимической реакции $Mg + C_2H_5Br +$ эфир.

Добавлено эфиров мол. % KC_2H_5Br	Энергия активации E ккал/моль		
	$CH_3OC_2H_5$	$(C_2H_5)_2O$	изо-$(C_3H_7)_2O$
0,0	13,000	13,000	13,000
0,5	12,000	—	—
1,5	12,000	—	—
2,6	2,500	12,500	12,700
6,1	1,900	10,000	11,000
12	1,500	2,900	3,000
18	<1,500	2,000	2,500
26	<1,500	<1,500	<1,500
100	<1,500	<1,500	<1,500

Аналогичную картину мы наблюдали при реакции $Mg + CH_3B$ $+ (C_2H_5)_2O$. Было обнаружено также, что температурный коэффициент рости реакции магния со смесью 50 мол. % C_2H_5Br (жидкий) и 50 мол $(C_2H_5)_2O$ (жидкий) также близок к единице в интервале изменения те **ратуры от — 40 до 30° С.**

Каталитическое действие эфиров на топохимическую реакцию о зования магнийорганических соединений можно представить следую образом. В самом начале реакции на поверхности магния отсутствуют родыши вновь образующейся твердой фазы (магнийорганического со нения). При этом условии гетерогенная реакция протекает с энергией тивании E'. Через некоторое время от начала реакции, в результате хи ческого превращения, возникают зародыши новой твердой фазы. Энер активации химической реакции, протекающей на поверхности разд исходной и вновь образующейся твердой фазы, будет E, причем $E' > E$. различие в энергии активации ведет к тому, что скорость топохимичес реакции будет расти с величиной поверхности новой фазы, а следо **тельно, со временем.**

Самоускорение рассматриваемого нами типа реакции выражено отчетливее, чем больше разность $E' - E = \Delta E$. Значение ΔE для дан реакции зависит от состава исходной твердой фазы, природы и концент ции примесей в газе и т. д. Эти факторы, понижая E, могут сказыват не только на значении ΔE, но в той или иной мере будут уменьшать та энергию активации E'. Если это понижение происходит так, что при не торой концентрации эфира в смеси паров значение E' будет мало от чаться от значения E, то мы не сможем обнаружить самоускорения то **химической реакции.**

Как раз такое явление мы наблюдали при катализе эфирами реак магния с парами галоидалкилов. Весьма быстрый рост скорости реак с концентрацией эфиров указывает на сильное понижение энергии ак вации. При достаточно высокой концентрации эфира в смеси (поря 20—50 мол. %) значение E очень мало и скорость процесса, по всей ви мости, лимитируется диффузией паров галоидалкила к поверхности талла через твердую пленку продукта реакции.

Согласно положению, высказанному В. В. Челинцевым более 40 назад [1], катализ данной реакции эфирами обусловлен образовани молекулярных соединений эфиров с галоидзамещенными углеводо дов. По его мнению, в таком соединении связь галоидалкила с углеро ослаблена, что ведет к повышению реакционной способности галоид мещенного. Наши тщательные поиски литературного материала, подтв ждающего образование эфирного комплекса моногалоидзамещенн углеводородов, не дали положительных результатов. При исследова диэлектрической постоянной смеси $C_6H_5Cl + (C_2H_5)_2O$ было доказа что здесь не образуется молекулярных соединений [15].

С точки зрения В. В. Челинцева также невозможно объяснить ката тическое влияние хлористого бутила [10] на реакцию образования метал органических соединений. Весьма характерно то, что тиофен, а также т эфиры, даже в больших концентрациях, не оказывают никакого катали ческого влияния на реакцию между галоидзамещенными и магнием [1, хотя их склонность к образованию молекулярных соединений с гало алкилами весьма значительна.

Выводы

1. Показано, что в реакции образования магнийорганических сое нений эфиры играют роль катализатора. Малый температурный коэф циент скорости реакции при значительных концентрациях эфира в см

лоидалкилом дает основание полагать, что реакция находится в диф-
ионной области.

2. Установлено, что каталитическая способность эфиров зависит от
природы. Наиболее эффективным оказался диметиловый эфир. Катали-
ческая способность диэтилового и диизопропилового эфиров почти оди-
ова, хотя выходы магнийорганических соединений в случае катализа
зопропиловым эфиром всегда были значительно ниже, чем в случае
ализа этой же реакции диэтиловым эфиром.

Горьковский гос. университет
чно-исследовательский институт химии

Поступила
11.X.1949

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Челинцев, Индивидуальные магнийорганические соединения. Москва, 1908.
F. Runge, Organometallverbindungen. Die organische Synthese mit Hilfe von Organometallverbindungen, Stuttgart, 1944.
Есть русский перевод издания 1932 г.
Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 3, 19 и след., Изд-во АН СССР, Москва, 1945.
К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, там же, вып. 4, 75 и след., 1946.
К. А. Кочешков, там же, вып. 5, 98 и след., 1947.
Ам. пат. 1717961; Chem. Zentrbl., II, 2101, 1929.
Ам. пат. 1643389; Chem. Zentrbl., I, 1328, 1928.
H. Lewis a E. Chamberlin, Jnourn. Amer. Chem. Soc., **51**, 291, 1929.
В. В. Челинцев, ЖРФ-ХО, **37**, 368, 1905.
Ам. пат. 1658544; Chem. Zentrbl., I, 1913, 1928.
В. А. Шушунов и А. П. Ауров, Журн. физ. химии, **25**, 13, 1951.
П. Шорыгин, В. Иссагульянц и А. Гусева, Ber., **66**, 1426, 1933.
H. Gilman a. R. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 3330, 5045, 1930.
В. А. Шушунов и А. П. Ауров, ДАН, **68**, 713, 1949.
J. E. Coop, Trans. Farad. Soc., **32**, 583, 1937.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

С. И. Скляренко и И. В. Смирнов

Возникновение значительной электролитической проводимости в с стеме из двух практически непроводящих жидкостей всегда имеет мес в тех случаях, когда между веществами, составляющими систему, пр исходят процессы, носящие характер кислотно-основного взаимодействи Это доказано систематическими экспериментальными исследованиями теоретическими обобщениями Д. П. Коновалова [1] и подтверждаетс многочисленными работами других авторов [2]. Естественно поэтому т исключительное внимание, которое уделяется многими исследователям изучению водных и неводных растворов кислот и оснований.

В литературе [3] приводятся довольно подробные данные по электропроводн сти водных растворов ортофосфорной кислоты при 0° (Кемпбел), при 15° и при 18 (Кольрауш, а также Филипс).

Вязкость этой системы довольно обстоятельно изучена Н. Д. Литвиновы Т. А. Крюковой и Е. А. Курочкиной [4]. Они измерили при 25, 40, 60, 80 и 100 вязкость шести растворов, содержащих от 7,97 до 59,3% P_2O_5 (3,58—41,8 экв/л H_3PO_4 Кроме этого, имеется несколько работ, в которых исследовалась электропроводност или вязкость фосфорной кислоты, но при этом ставилось целью выяснить либ температурную зависимость этих свойств для одного определенного образца кисло ты, либо влияние тех или иных примесей и добавок на свойства кислоты и т. д

Плотность водных растворов ортофосфорной кислоты изучена весьма обстоя тельно.

Исходным веществом служила химически чистая кристаллическая ортофосфор ная кислота [кристаллогидрат состава $(H_3PO_4)_2 H_2O$], приготовленная в НИУИФ Кислота была расплавлена нагреванием выше точки плавления кристаллогидрата (30°). Она весьма склонна к переохлаждению, что дает возможность исследоват растворы любой концентрации в жидком состоянии гораздо ниже точки плавления.

Проверка кислоты на возможные примеси (метафосфорную кислоту, железо, азотную кислоту и хлор) показала отсутствие таковых.

Из исходной кислоты более разбавленные растворы приготовлялись добавлени ем воды, а более концентрированные — упаркой в вакууме на водяной бане. Кон центрация растворов определялась кондуктометрическим титрованием едким натром. Расчет велся по первой точке эквивалентности.

Нами было исследовано 10 растворов разных концентраций от 0,156 до 18,3 мол./л (от 0,28 до 87,2% мол.). Измерения производились во всех случаях при 25, 35, 42, 50 и 75°. Концентрированные растворы исследовались в комбинированном приборе [5] с платинированными электродами. В разбавленных растворах плотность определялась дилатометром, вязкость — в вискозиметре Оствальда, а электропроводность — в стеклянных ячейках разной емкости сопротивления с платинированными электродами.

Полученные нами значения плотности почти не отличаются от таб личных, за исключением области, близкой к чистой H_3PO_4 (90—100% весовых), где наши значения немного выше табличных.

Результаты наших измерений вязкости растворов ортофосфорной кислоты хорошо согласуются с данными Н. Д. Литвинова, Т. А. Крюковой и Е. А. Курочкиной [4].

Результаты приведенных измерений электропроводности, вязкости и плотности, а также вычисленные из них значения молекулярной электропроводности и «исправленной электропроводности» исследованных растворов приводятся в табл. 1—5.

Таблица 1

тность, вязкость и электропроводность водных растворов ортофосфорной кислоты при 25°

Концентрация			Разбавление	Плотность	Относ. вязкость	Удельн. электропроводность,	Молекулярная электропров.	«Исправленная электропроводность»
вес.	мол./л	% мол.	v, л/моль	d, г/см³	$\eta/\eta_{воды}$	$\varkappa$, $ом^{-1}\ см^{-1}$	λ, $ом^{-1}\ см^2$	$\lambda_{испр.}$
,519	0,1558	0,2828	6,418	1,0050	1,052	0,1399	89,79	94,46
,950	1,068	1,984	0,9363	1,0520	1,310	0,06223	58,27	76,33
,08	3,203	6,371	0,3122	1,1592	2,255	0,1602	50,02	112,8
,11	5,139	10,96	0,1946	1,2556	—	0,2003	38,97	—
,72	7,695	18,17	0,1300	1,3783	7,196	0,2010	26,12	188,0
,08	10,41	28,19	0,09603	1,4985	13,87	0,1558	14,96	207,5
,39	13,62	44,39	0,07343	1,6401	33,53	0,09916	7,282	244,2
,22	15,52	57,86	0,06445	1,7242	62,53	0,07466	4,812	300,9
,10	16,99	70,63	0,05885	1,7886	101,0	0,06150	3,620	365,5
,35	18,32	87,16	0,05458	1,8443	159,2	0,05093	2,780	442,5

Таблица 2

тность, вязкость и электропроводность водных растворов ортофосфорной кислоты при 35°

вес.	% мол.	Плотность d, г/см³	Относит. вязкость $\eta/\eta_{воды}$	Удельн. электропроводность $\varkappa$, $ом^{-1}\ см^{-1}$	Молекул. электропроводность λ, $ом^{-1}\ см^2$	«Исправлен. электропроводность» $\lambda_{испр.}$
,519	0,2828	1,0016	1,050	0,01511	97,31	102,2
,950	1,984	1,0482	1,294	0,06766	63,58	82,27
,08	6,371	1,1537	2,206	0,1756	55,08	121,5
,11	10,96	1,2495	—	0,2250	43,99	—
,72	18,17	1,3718	6,793	0,2233	29,15	198,0
,08	28,19	1,4912	12,86	0,1878	18,12	233,1
,39	44,39	1,6322	29,00	0,1246	9,195	266,7
,22	57,86	1,7162	51,89	0,09810	6,352	329,6
,10	70,63	1,7807	80,77	0,08361	4,942	399,2
,35	87,16	1,8355	124,4	0,07138	3,914	486,7

Таблица 3

отность, вязкость и электропроводность водных растворов ортофосфорной кислоты при 42°

вес.	% мол.	Плотность d, г/см³	Относит. вязкость $\eta/\eta_{воды}$	Удельная электропроводность $\varkappa$, $ом^{-1}\ см^{-1}$	Молекул. электропроводность λ, $ом^{-1}\ см^2$	«Исправлен. электропроводность» $\lambda_{испр.}$
1,519	0,2828	0,9993	1,044	0,01562	100,8	105,2
0,950	1,984	1,0447	1,285	0,07041	66,39	85,31
7,08	6,371	1,1496	2,161	0,1808	56,92	123,0
0,11	10,96	1,2462	—	0,2341	45,89	—
4,72	18,17	1,3672	6,543	0,2379	31,17	203,9
8,08	28,19	1,4857	12,17	0,2067	20,02	243,6
1,39	44,39	1,6266	26,31	0,1429	10,58	278,4
8,22	57,86	1,7107	45,80	0,1149	7,464	341,9
3,10	70,63	1,7749	70,28	0,1012	6,000	421,6
7,35	87,16	1,8297	105,94	0,08774	4,827	511,4

Как видно из рис. 1, удельная электропроводность дает макс мум, сдвигающийся при повышении температуры в сторону бо́льш концентраций. При 25° максимум отвечает приблизительно 15% мо H_3PO_4, а при 75° около 20%.

Молекулярная электропроводность при всех температурах непрерыв падает с ростом концентрации кислоты. Зависимость логарифма молек лярной электропроводности от состава при всех исследованных темпер турах удовлетворительно выр жается двумя пересекающими под тупым углом прямым Отклонения от линейной зав

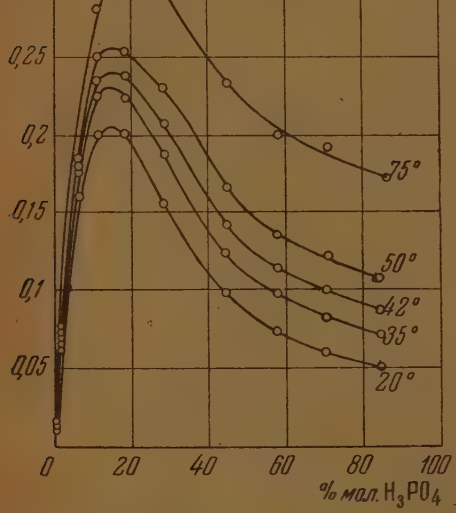


Рис. 1. Удельная электропроводность системы H_3PO_4—H_2O

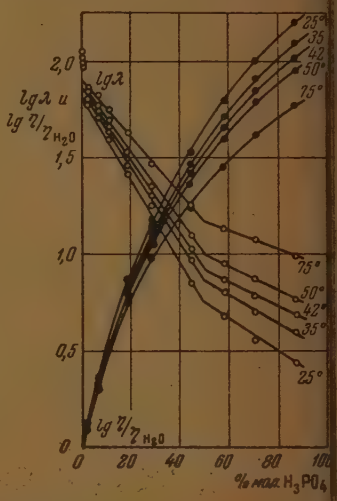


Рис. 2. Зависимость логарифмов м лекулярной электропроводности вязкости от состава системы H_3PO_4 H_2O

симости при 75° малы, а с понижением температуры заметно возрастаю Точка пересечения прямых отвечает концентрации около 50% мо (рис. 2).

Вязкость растворов непрерывно растет с увеличением концентраци кислоты. Для логарифма вязкости линейная зависимость от соста отсутствует при всех концентрациях (рис. 2).

Плотность растворов возрастает с ростом концентрации по криво вогнутой к оси состава.

Кривая зависимости «исправленной электропроводности» от разбавл ния имеет вид, обычно наблюдаемый у растворов солей (рис. 3). О падает с разбавлением в области концентрированных растворов, дост гает минимума при разбавлении около 1 л/моль, а затем начинает рас с разбавлением *. При выражении состава в молекулярных процента оказывается, что в области очень концентрированных растворов (вы 44%) $\lambda_{испр.}$ линейно возрастает с концентрацией кислоты. В облас разбавленных растворов (менее 2% мол.) $\lambda_{испр.}$ падает с увеличени концентрации. При концентрациях от 2 до 44% мол. $\lambda_{испр.}$ раст

* В области малых концентраций нами проведено небольшое число измерени ибо электропроводность разбавленных растворов изучена весьма обстоятельно.

Таблица 4

Плотность, вязкость и электропроводность водных растворов ортофосфорной кислоты при 50°

% вес.	% мол.	Плотность d, г/см³	Относит. вязкость $\eta/\eta_{воды}$	Удельная электропроводность $\varkappa$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекул. электропроводность λ, ом⁻¹ см²	«Исправленная электропроводн». $\lambda_{испр.}$
1,519	0,2828	0,9960	1,046	0,01622	105,0	109,8
9,950	1,984	1,0413	1,273	0,07310	69,15	88,03
27,08	6,371	1,1468	2,119	0,1830	57,75	122,4
40,11	10,96	1,2414	—	0,2496	49,13	—
54,72	18,17	1,3616	6,250	0,2527	33,25	207,8
68,08	28,19	1,4810	11,35	0,2304	22,38	254,0
81,39	44,39	1,6203	23,58	0,1663	12,36	291,4
88,22	57,86	1,7049	39,84	0,1363	8,882	353,9
93,10	70,63	1,7691	60,79	0,1227	7,300	443,7
97,35	87,16	1,8241	90,16	0,1066	5,881	530,3

Таблица 5

Плотность, вязкость и электропроводность водных растворов ортофосфорной кислоты при 75°

% вес.	% мол.	Плотность d, г/см³	Относит. вязкость $\eta/\eta_{воды}$	Удельная электропроводность $\varkappa$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекул. электропроводность λ, ом⁻¹ см²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр.}$
1,519	0,2822	0,9828	1,031	0,01697	111,4	114,8
9,950	1,984	1,0278	1,236	0,07652	73,33	90,64
27,08	6,371	1,1315	1,967	0,2017	64,51	126,9
40,11	10,96	1,2269	—	0,2796	55,68	—
54,72	18,17	1,3451	5,480	0,3155	42,01	230,2
68,08	28,19	1,4637	9,506	0,2908	28,59	271,8
81,39	44,39	1,5999	17,38	0,2337	17,59	305,7
88,22	57,86	1,6844	28,61	0,2014	13,29	380,1
93,10	70,63	1,7489	41,24	0,1925	11,59	477,8
97,35	87,16	1,8048	59,24	0,1728	9,640	571,1

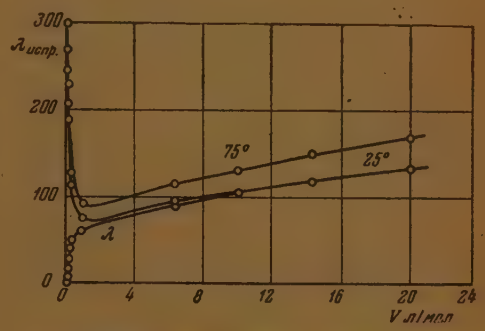


Рис. 3. «Исправленная электропроводность» водных растворов ортофосфорной кислоты

с концентрацией кислоты, но характер этой части кривой, повидимому, довольно сложен (рис. 4).

Температурная зависимость моленулярной электропроводности для всех исследованных концентрированных растворов (от 18,17% мол. и выше) — линейная. Для более разбавленных растворов (10,96% мол. и ниже) имеют место заметные отклонения как от линейной, так и от простой экспоненциальной зависимости.

Относительная вязкость экспоненциально изменяется с температурой. Температурная зависимость «исправленной электропроводности» при всех концентрациях не является ни линейной, ни экспоненциальной. Для всех

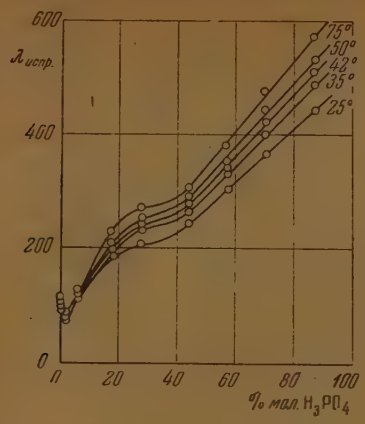


Рис. 4. «Исправленная электропроводность» водных растворов ортофосфорной кислоты

исследованных растворов политерма $\lambda_{испр.}$ — кривая, несколько вогнута к оси температуры.

Выводы

1. Изучены при 25, 35, 42, 50 и 75° электропроводность, вязкость и плотность водных растворов ортофосфорной кислоты, содержащих от 0,156 до 18,3 мол./л (от 0,28 до 87,2% мол.) H_3PO_4.

2. Обнаружено, что зависимости молекулярной электропроводности и вязкости от состава системы и от температуры значительно проще и яснее, чем соответствующие зависимости «исправленной электропроводности».

3. Кривая зависимости «исправленной электропроводности» от разбавления имеет тот же вид, что и для растворов солей.

Поступила
2. III, 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **24**, 440, 1892; **25**, 192, 211, 1893.
2. М. И. Усанович, Журн. физ. химии, **6**, 7, 923, 1935; Журн. общ. химии, **9**, 2, 182, 1939; А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, ГХИ, 1949.
3. Справочник, техническ. энциклоп. **4**, **5** и **10**; Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1923—1936.
4. Н. Д. Литвинов, Т. А. Крюкова и Е. А. Курочкина, Журн. прикл. химии, **7**, 7, 1121, 1934.
5. С. И. Скляренко и И. В. Смирнов, Заводская лаборатория, **15**, *4*, 481, 1949.

О КИНЕТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

М. Ф. Нагиев

Кинетика современного каталитического крекинга связана с общей облемой кинетики гетерогенных каталитических реакций. В гетеро-ных процессах по каталитическому крекингу агрегатное состояние ежных фаз определяется твердым состоянием катализатора и паро-разным состоянием крекируемого сырья. В подобных процессах, ряду со сложностью явления, протекающего на поверхности твердого а, вопрос усложняется еще непрерывным изменением объема потока мере перемещения реагирующих веществ внутри реакционного парата*. Главная трудность состоит в том, что в промышленных оцессах по крекингу сырьем служит сложная смесь углеводородов.

Изучение кинетики крекинга, в силу неизвестности углеводородного става сырья, может быть выполнено путем условной трактовки слож-й смеси как однокомпонентной системы. В действительности же здесь л имеем дело с превращением многокомпонентной смеси. Несмотря на что в настоящее время в нефтеперерабатывающую промышленность ироко внедряются гетерогенные процессы с применением в качестве рья смесей различных углеводородов известного состава, все же ория каталитического крекинга многокомпонентных смесей в проточ-й реакционной системе до настоящего времени еще не разработана. днако чрезвычайно интересны фундаментальные работы А. В. Фроста о кинетике химических превращений сырья, состоящего из одного агирующего вещества с образованием n компонентов. Эти работы здали плодотворную основу для разрешения вопросов кинетики много-омпонентной гетерогенной системы, в которой одновременному превра-ению подвергаются многие компоненты исходного сырья.

Разработка кинетики непосредственно каталитического крекинга проточной реакционной системе была произведена А. В. Фростом [1]. н, имея в виду обычный крекинг-процесс, провел расчет, считая рекируемое сырье состоящим из одного компонента. А. В. Фрост роверил свое уравнение на данных по крекингу синтина, гексадекана, екализа и фракции 100—150°С крекинг-бензина. Эта проверка показала орошую сходимость формулы с экспериментальными данными. Следует акже отметить интересную работу Г. М. Папченкова [2], который вывел яд важных выражений для кинетического исследования гетерогенных еакций.

В настоящей статье мы даем общее решение кинетической задачи ля реакции, проводимой на поверхности твердого катализатора в про-очной системе. Это общее решение включает множество частных случаев охватывает кинетику превращения не только одного, но и ряда еществ с учетом и без учета вытеснения посторонними веществами. Іаши вычисления, в отличие от предыдущих, имеют свои особенности, есьма важные для микрокинетических расчетов. Вычисление мы ведем, о-первых, на определение объема реактора, что весьма удобно для роектирования реакторов промышленных объектов, а самое главное — оно озволяет нам дать зависимость скорости выхода продуктов реакции

* Необходимо отметить работы А. П. Плановского, Теория непрерывных про-ессов, опубликованные в Журн. хим. пром., № 5, № 6, 1944.—*Редакция.*

по времени контакта или по объемной скорости: это весьма важно для уточнения перехода от длины реактора или его объема ко времени контакта при составлении дифференциальных кинетических зависимостей; во-вторых, с выделением удельной поверхности в самостоятельный член кинетического выражения; так как при этом в выражении кинетики удельная поверхность будет исключена из постоянных величин, определяемых экспериментальным путем, то это позволит разработать кинетику реакции еще в зависимости от зернистости катализатора одного и того же типа.

Приступая к разрешению поставленного вопроса, остановимся на кинетическом порядке реакции крекинга нефтепродуктов. Точное определение скорости крекинга нефтепродуктов из-за множества различных реакций, происходящих с большим числом компонентов, входящих в состав сырья и продуктов реакции, в настоящее время невозможно. Но эта задача находит свое благоприятное решение в результатах многочисленных исследований [3—6], показавших, что приложение кинетики мономолекулярных реакций для оценки скорости крекинга нефтепродуктов дает результаты, вполне удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными по скорости превращения крекинг-сырья по времени. Кинетические данные не только по крекингу технического сырья, применяемого в промышленности, но и по крекингу индивидуальных углеводородов, позволяют утверждать, что для приближенной оценки скорости крекинга углеводородов можно пользоваться кинетикой мономолекулярных реакций. Скорость мономолекулярных реакций W прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ:

$$W = kc, \tag{1}$$

где c — концентрация реагентов; k — константа скорости реакции.

Таким образом, учитывая характер химического превращения при крекинге, мы должны в основу вычислений положить выражение (1), но для его правильного приложения необходимо уточнить основную задачу и в соответствии с этим составить основные выражения, точно характеризующие гетерогенную мономолекулярную реакцию в проточной системе.

Пусть подаваемое в систему сырье состоит из двух групп веществ A и B, причем только вещества, входящие в состав группы А, подвергаются химическому превращению, а вещества, входящие в состав группы В, не реагируют, но образуются в результате реакции.

Состав компонентов сырья:

группа А состоит из $A_1, A_2, A_3, A_4, \ldots, A_u, \ldots, A_i$;

группа В состоит из $B_1, B_2, B_3, B_4, \ldots B_t, \ldots, B_r$.

Количество подвергнутого химическому превращению u-го компонента (m_u) реагирующих веществ с единицы поверхности (S) будет $\frac{\partial m_u}{\partial S}$, а количество вещества в единицу времени с единицы поверхности будет

$$W_u = \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial m_u}{\partial S}\right) = \frac{\partial^2 m_u}{\partial \tau \cdot \partial S}. \tag{2}$$

Равенство (2) выражает, как видно, очень сложную функцию. Это объясняется тем, что в этом выражении скорость процесса является функцией адсорбированных на поверхности реагирующих веществ. Для исследования таковой и выявления ее в явной форме относительно входящих в нее переменных величин необходимо воспользоваться кинетическим уравнением реакции, представив его в таком виде, чтобы оно давало значения количества превращенного вещества в единицу времени с единицы поверхности. Следовательно, приведенная формула (1) мономолекулярных реакций хотя и дает значения выхода продукта реакции

иницу времени, но для применения ее к рассматриваемому случаю ходимо параметр c — концентрацию реагирующих веществ — заме- количеством реагирующих веществ θ_u, адсорбированных на актив- центрах единицы поверхности.

роизводя указанную замену, имеем:

$$W_u = k_u \theta_u. \tag{3}$$

Для нашего случая, когда система состоит из двух групп углеводо- в, количество (число молей) u-го компонента, адсорбированного на ице каталитической поверхности, будет определяться из выражений:

$$\theta_u = \frac{a_u p_u}{1 + \sum\limits_{u=1}^{u=n} a_u p_u + \sum\limits_{i=1}^{i=r} a_i p_i}, \tag{4}$$

$_u$, p_i, p_u — соответственно адсорбционные коэффициенты и парциаль- давления i-го и u-го компонентов.

Подставляя выражения (4) в (3), будем иметь

$$W_u = k_u \frac{a_u p_u}{1 + \sum\limits_{u=1}^{u=n} a_u p_u + \sum\limits_{i=1}^{i=r} a_i p_i}. \tag{5}$$

мула (5) полностью отражает сущность основного выражения (2) и вана на кинетической зависимости (1).

Количество одного из компонентов реагирующих веществ, прореаги- вшего за единицу времени в элементе объема реактора dV, будет

$$dm_u = W_u \frac{dS}{dV} dV. \tag{6}$$

Если реактор загружается катализатором одной геометрической мы и имеет место равномерное его заполнение, то $\frac{dS}{dV} = S_0 = \text{const}$ и ет означать величину катализирующей поверхности, приходящейся единицу объема реакционного пространства. Имея значения пара- ра $\frac{dS}{dV}$ и подставляя W_u из выражения (5) в (6), получаем

$$\frac{dm_u}{dV} = S_0 k_u \frac{a_u p_u}{1 + \sum\limits_{u=1}^{u=n} a_u p_u + \sum\limits_{i=1}^{i=r} a_i p_i}. \tag{7}$$

Для решения выражения (7) определим значение парциальных дав- ий. Если общее число молей веществ в каком-либо сечении реактора значить через N_s и число молей компонента группы А через N_u, группы В — через N_i, то парциальное давление отдельных членов ждой группы компонентов соответственно будет

$$p_u = p \frac{N_u}{N_s}, \quad p_i = p \frac{N_i}{N_s}. \tag{8}$$

Для замены в выражении (7) p_u и p_i через p, N_s, N_u и N_i опреде- м значения текущих количеств веществ в реакционной системе.

Приняв стехиометрические коэффициенты превращения каждого из ходных веществ группы компонентов A равным — 1, т. е.

$$\nu_{10} = \nu_{20} = \nu_{30} = \ldots = \nu_{no} = -1,$$

получим следующие значения текущих количеств, отдельных компонен указанной группы:

$$\begin{array}{c}
N_{10} = A_1 - m_1 = A_1 + \nu_{10} m_1 \\
N_{20} = A_2 - m_2 = A_2 + \nu_{20} m_2 \\
N_{30} = A_3 - m_3 = A_3 + \nu_{30} m_3 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots \\
N_{n0} = A_n - m_n = A_n + \nu_{n0} m_n \\
\hline
N_A = \sum\limits_{u=1}^{u=n} N_{u0} = \sum\limits_{u=1}^{u=n} (A_u - m_u) = \sum\limits_{u=1}^{u=n} (A_u + \nu_{u0} m_u)
\end{array}.$$

Согласно выражениям (9), текущее количество каждого из компоне тов группы реагирующих веществ определится из выражения:

$$N_{u0} = A_u + \nu_{u0} m_u. \qquad (1$$

Количество компонентов $B_1, B_2, B_3, \ldots, B_i, \ldots, B_r$, образующих от группы веществ A:

$$\left.\begin{array}{l}
N_{11} = \nu_{11} m_1 \\
N_{21} = \nu_{21} m_2 \\
N_{31} = \nu_{31} m_3 \\
\cdots\cdots \\
N_{n1} = \nu_{n1} m_n
\end{array}\right\} \text{Образование вещества } B_1 \text{ группы A.}$$

$$\sum_{u=1}^{u=n} N_{u1} = \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{u1} m_u$$

$$\left.\begin{array}{l}
N_{12} = \nu_{12} m_1 \\
N_{22} = \nu_{22} m_2 \\
N_{32} = \nu_{32} m_3 \\
\cdots\cdots \\
N_{n2} = \nu_{n2} m_n
\end{array}\right\} B_2 \text{ от группы A.} \qquad (11)$$

$$\sum_{u=1}^{u=n} N_{u2} = \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{u2} m_u$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\left.\begin{array}{l}
N_{1r} = \nu_{1r} m_1 \\
N_{2r} = \nu_{2r} m_2 \\
N_{3r} = \nu_{3r} m_3 \\
\cdots\cdots \\
N_{nr} = \nu_{nr} m_n
\end{array}\right\} B_r \text{ от группы A.}$$

$$\sum_{u=1}^{u=n} N_{ur} = \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ur} m_u$$

Текущее число молей каждого из компонентов группы веществ B согласно (11) будет

$$N_{ui} = B_i + \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ui} m_u. \qquad (12)$$

---

* Первая цифра индексов показывает номера компонентов группы A, а вторая цифра — номера компонентов группы B.

о выражение включает в себя количество образовавшихся компо-
в группы веществ B и их начальное значение.
умма текущего количества всех компонентов, находящихся в си-
, определится из (10) и (12):

$$N_s = \sum_{u=1}^{u=n} (A_u + \nu_{u0} m_u) + \sum_{i=1}^{i=r} \left(B_i + \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ui} m_u\right). \tag{13}$$

Производя замену парциальных давлений в формуле (7), согласно
улам (8), через значения числа молей компонентов, представляемых
улами (10), (12) и (13), в которых $N_{u0} = N_u$ и $N_{ui} = N_i$, получаем
чательное дифференциальное уравнение в следующей явной форме:

$$\frac{d\overline{m}_u}{dV} = S_0 k_u \frac{p\overline{a}_u (\overline{A}_u + \nu_{10}\overline{m}_u)}{\sum_{u=1}^{u=n} (A_u + \nu_{u0} m_u) + \sum_{i=1}^{i=r} \left(B_i + \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ui} m_u\right) + p\left[\sum_{u=1}^{u=n} a_u (A_u - \nu_{u0} m_u) + \sum_{i=1}^{i=r} a_i \left(B_i + \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ui} m_u\right)\right]}, \tag{14}$$

уда получаем

$$\left[\sum_{u=1}^{u=n} A_u + \sum_{i=1}^{i=r} B_i + p\left(\sum_{u=1}^{u=n} a_u A_u + \sum_{i=1}^{i=r} a_i B_i\right)\right] \frac{d\overline{m}_u}{\overline{A}_u + \nu_{u0}\overline{m}_u} + \left[\sum_{u=1}^{u=n} \nu_{u0} m_u + \sum_{i=1}^{i=r} \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ui} m_u + p\left(\sum_{u=1}^{u=n} a_u \nu_{u0} m_u + \sum_{i=1}^{i=r} a_i \sum_{u=1}^{u=n} \nu_{ui} m_u\right)\right] \frac{d\overline{m}_u}{\overline{A}_u + \nu_{u0} m_u} = S_0 p k_u \overline{a}_u dV. \tag{15}$$

В знаменателе дроби делаем замену $\nu_{u0} = -1$ и после интегрирова-
и некоторого преобразования получаем

$$\left\{\sum_{u=1}^{u=n} A_u + \sum_{i=1}^{i=r} B_i + \overline{A}_u\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} \nu_{ui}\right) + \sum_{u=1}^{u=n} \left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} \nu_{ui}\right) m_u - \left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} \nu_{ui}\right) \overline{m}_u + p\left[\sum_{u=1}^{u=n} a_u A_u + \sum_{i=1}^{i=r} a_i B_i + \overline{A}_u\left(\overline{a}_u \nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} a_i \nu_{ui}\right) + \sum_{u=1}^{u=n} \left(a_u \nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} a_i \nu_{ui}\right) m_u - \left(\overline{a}_u \nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} a_i \nu_{ui}\right) \overline{m}_u\right]\right\} \ln \frac{\overline{A}_u}{\overline{A}_u - \overline{m}_u} - \left[\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} \nu_{ui}\right) + p\left(\overline{a}_u \nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} a_i \nu_{ui}\right)\right] \overline{m}_u = S_0 p_u \overline{a}_u p V, \tag{16}$$

е $\overline{A}_u$, $\overline{m}_u$ и $\overline{a}_u$ относятся к веществу, превращение которого рассчи-
вается.

После некоторых элементарных преобразований выражение (16) при-
ет следующий вид, необходимый для получения ряда окончательных
ражений. Как видно, в этой формуле сохранена индивидуальность
ждого из параметров, характеризующих процесс:

$$\left\{\sum_{u=1}^{u=n} A_u + \sum_{i=1}^{i=r} B_i + A_u\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right) + \sum_{u=1}^{u=n}\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right)m_u - \right.$$

$$-\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right)m_u + p\left[\sum_{u=1}^{u=n}(A_u - m_u)\,a_u - (A_u - m_u)\,\bar{a}_u\right] +$$

$$\left. + p\sum_{i=1}^{i=r}\left(B_i + A_u\nu_{ui} + \sum_{u=1}^{u=n} m_u\nu_{ui} - m_u\nu_{ui}\right)a_i\right\}\ln\frac{\bar{A}_u}{\bar{A}_u - \bar{m}_u} -$$

$$-\left[\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right) + p\left(\bar{a}_u\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r} a_i\nu_{ui}\right)\right]\bar{m}_u = S_0 k_u \bar{a}_u p V. \quad ($$

Это выражение является основным кинетическим уравнением д одновременно протекающих химических реакций. Пользуясь этим ура нением, можно определить постоянные коэффициенты для каждого компонентов, находящихся в реакционной системе.

Уравнение (17) имеет большое значение для кинетического исслед вания химического превращения смесей, отдельных компонентов и, о бенно, для определения индивидуальных характеристических коэф циентов каждого компонента в отдельности. Если в определении инд видуальных констант особой надобности нет, как это имеет мес в процессах крекинга и риформинга нефтепродуктов, то можно из ура нения (17) получить формулу, которая будет содержать постоянн коэффициенты, включающие в себя суммарное значение индивидуал ных постоянных величин, характерных для каждого вещества в отдел ности.

Кинетика каталитического крекинга нефтепродуктов

Кинетика каталитического крекинга нефтепродуктов усложняется те что состав сырья в этом случае является неизвестным, но это, конечн не дает нам права рассматривать сложную смесь углеводородов как од вещество. Поэтому создание кинетических зависимостей для этого случа требует вывода уравнения, действительного для общего случая, ког в химическом превращении участвует множество компонентов, и и сопутствуют не одноименные с ними компоненты, не участвующие в х мическом превращении. В этом разделе мы решаем задачу именно с это точки зрения.

Для получения формул, выражающих выходы продуктов в относи тельных величинах, а также для необходимого упрощения, введем сл дующие обозначения:

$$\sum_{u=1}^{u=n} A_u + \sum_{i=1}^{i=r} B_i = R, \qquad \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{i1} = 1 + q_1,$$

$$\frac{\bar{m}_u}{R} = y_u, \qquad \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{i2} = 1 + q_2,$$

$$\frac{\bar{A}_u}{R} = \omega_u \qquad \cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{B_i}{R} = \lambda_i \qquad \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{in} = 1 + q_n.$$

Подставляя эти величины в уравнение (17), получаем

$$R\left[\left(1+p\sum_{u=1}^{u=n}a_u\omega_u+p\sum_{i=1}^{i=r}a_i\lambda_i\right)+\left(\sum_{u=1}^{u=n}q_uy_u-p\sum_{u=1}^{u=n}a_uy_u+\right.\right.$$
$$\left.+p\sum_{i=1}^{i=r}a_i\sum_{u=1}^{u=n}\nu_{ui}y_u\right)-\left(q_u\bar{y}_u-p\bar{a}_uy_u+p\sum_{i=1}^{i=r}a_i\nu_{ui}y_u\right)+$$
$$\left.+\left(\omega_uq_u-p\omega_u\bar{a}_u+p\sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}a_i\omega_u\right)\right]\ln\frac{\bar{\omega}_u}{\bar{\omega}_u-\bar{y}_u}-$$
$$-R\left[q_u-p\bar{a}_u+p\sum_{i=1}^{i=r}a_i\nu_{ui}\right]\bar{y}_u=S_0k_u\bar{a}_upV, \qquad (18)$$

ь ν_{u0} заменено его значением, равным -1.

В полученном кинетическом уравнении количество исходных веществ одуктов реакции представлено в величинах, отнесенных к сумме компонентов, поступающих в реакционную систему. Для получения чательного выражения, суммарно учитывающего все постоянные чины процесса, разделим обе части полученного равенства (18) на

$$1+p\sum_{u=1}^{u=n}a_u\omega_u+p\sum_{i=1}^{i=r}a_i\lambda_i$$

ознаечим

$$\frac{k_u\bar{a}_up}{1+p\sum\limits_{u=1}^{u=n}a_u\omega_u+p\sum\limits_{i=1}^{i=r}a_i\lambda_i}=b_u,$$

$$\frac{q_u-a_up+p\sum\limits_{i=1}^{i=r}a_i\nu_{ui}}{1+p\sum\limits_{u=1}^{u=n}a_u\omega_u+p\sum\limits_{i=1}^{i=r}a_i\lambda_i}=D_u,$$

Произведя подстановку, выражение (18) приводим к следующему :

$$R\left(1+\sum_{u=1}^{u=n}D_uy_u-D_uy_u+D_u\omega_u\right)\ln\frac{\omega_u}{\omega_u-y_u}-RD_uy_u=b_uS_0V. \qquad (19)$$

Далее вводим новые обозначения:

$$\frac{b_u}{1+\sum\limits_{u=1}^{u=n}D_uy_u-D_uy_u+D_u\omega_u}=\alpha_u,$$

$$\frac{D_u}{1+\sum\limits_{u=1}^{u=n}D_uy_u-D_uy_u+D_u\omega_u}=\beta_u.$$

Подставляя значения α_u и β_u в (19), решая относительно объема ктора (V), получим

$$V=\frac{R}{b_uS_0}\left(\ln\frac{\omega_u}{\omega_u-y_u}-\beta_uy_u\right), \qquad (20)$$

откуда объемная скорость будет

$$\frac{R}{V} = \frac{\alpha_u S_0}{\ln \frac{\omega_u}{\omega_u - y_u} - \beta_u y_u}. \quad ($$

Формулы (20) и (21) позволяют определять выходы одного из ин видуальных углеводородов и отдельных продуктов как при креки сырья, состоящего из многих компонентов известного химического сос ва, так и сырья неизвестного состава. Формулы (20) и (21) могут бы применены для кинетического анализа процессов риформинга и крек га, гидроформинга различных технических нефтепродуктов. Последн процесс характеризуется поступлением в систему, кроме основного сыр еще других газовых компонентов.

Формулы (20) и (21) в частном случае, когда в систему подае одно вещество и в реакции принимает участие только оно, но образуе $n-1$ компонентов, обращаются в формулу, выведенную А. В. Фрост

Уравнения (20) и (21) при изучении превращения смеси индиви альных компонентов могут быть составлены для каждого индивидуа ного компонента. Таким образом может быть учтена степень измене не только одного компонента, но и любого числа компонентов.

Кинетика каталитического крекинга смеси индивидуальных в химическом отношении веществ

Этот раздел должен позволить определить не только степени прев щения отдельных компонентов, но и индивидуальные значения посто ных величин, характерных для каждого из компонентов сырья и п дуктов реакции в отдельности. Для решения этой задачи разделим части основного выражения (17) на $\bar{a}_u p$ и обозначим:

$$\frac{1}{p\bar{a}_u}\left[\sum_{u=1}^{u=n} A_u + \sum_{i=1}^{i=r} B_i + \bar{A}_u\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right) + \sum_{u=1}^{u=n}\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right) m_u - \right.$$

$$\left. - \left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right)\bar{m}_u\right] = M_u, \quad ($$

$$\frac{1}{p\bar{a}_u}\left(\nu_{u0} + \sum_{i=1}^{i=r}\nu_{ui}\right) = R_u, \quad ($$

$$S_0 k_u V = D_u. \quad ($$

Тогда

$$\left[M_u + \sum_{u=1}^{u=n}(\bar{A}_u + \bar{m}_u) z_{A_u} - (\bar{A}_u - \bar{m}_u) z_{A_u} + \sum_{i=1}^{i=r}(B_i + A_u \nu_{ui} + \sum_{u=1}^{u=n} m_u \nu_{ui}\right.$$

$$\left. + \bar{m}_u \nu_{u0}) z_{B_i}\right] \ln \frac{\bar{A}_u}{\bar{A}_u - \bar{m}_u} - \left(R_u + \sum_{i=1}^{i=r} z_{B_i}\nu_{ui} + \nu_{u0}\right)\bar{m}_u = D_u. \quad ($$

где

$$z_{A_u} = \frac{a_u}{\bar{a}_u} \quad \text{и} \quad z_{B_i} = \frac{a_i}{\bar{a}_u}.$$

да после некоторых преобразований выражение (25) обращаем в слещее:

$$\left\{M_u+\left[\sum_{u=1}^{u=n}(A_u-m_u)\,z_{A_u}-(\overline{A}_u-\overline{m}_u)\right]+\right.$$
$$+\left[\left(B_1+\overline{A}_u\nu_{u1}+\sum_{u=1}^{u=n}m_u\nu_{u1}-\overline{m}_u\nu_{u1}\right)z_{B_1}\right]+$$
$$+\left[\left(B_2+\overline{A}_u\nu_{u2}+\sum_{u=1}^{u=n}m_u\nu_{u2}-\overline{m}_u\nu_{u2}\right)z_{B_2}\right]+$$
$$+\left[\left(B_3+\overline{A}_u\nu_{u3}+\sum_{u=1}^{u=n}m_u\nu_{u3}-\overline{m}_u\nu_{u3}\right)z_{B_3}\right]+$$
$$\left.+\cdots+\left[\left(B_r+\overline{A}_u\nu_{ur}+\sum_{u=1}^{u=n}m_u\nu_{ur}-\overline{m}_u\nu_{ur}\right)z_{Br}\right]\right\}\ln\frac{\overline{A}_u}{\overline{A}_u-\overline{m}_u}-$$
$$-\left[R_u+\sum_{i=1}^{i=r}z_{B_i}\nu_{ui}-1\right]\overline{m}_u=D_u. \qquad (26)$$

В этом выражении адсорбционные коэффициенты отдельных компонтов даны в виде отношения их к таковому для u-го вещества, по орому ведется кинетический расчет. Причем относительные адсорбциные коэффициенты отдельных компонентов сохранены в явной форме, все остальные элементы выражения (25) даны в виде трех величин R_u и D_u.

Приложим уравнение (17) к рассмотрению случая, характеризуюгося одним реагирующим веществом и n нереагирующими веществами. таком случае $n=1$, тогда из основного уравнения (26) получаем

$$\{M_1+[(A_1-m_1)-(A_1-m_1)]+[(B_1+A_1\nu_{11}+m_1\nu_{11}-m_1\nu_{11})\,z_{B_1}]+$$
$$+[(B_2+A_1\nu_{12}+m_1\nu_{12}-m_1\nu_{12})\,z_{B_2}]+\cdots+$$
$$+[(B_r+A_1\nu_{1r}+m_1\nu_{1r}-m_1\nu_{1r})\,z_{B_r}]\}\ln\frac{A_1}{A_1-m_1}-$$
$$-\left[R_1+\sum_{i=1}^{i=r}z_{B_i}\nu_{1i}-1\right]m_1=D_1, \qquad (27)$$

куда

$$\left(M_1+\sum_{i=1}^{i=r}B_iz_{B_i}+A_1\sum_{i=1}^{i=r}z_{B_i}\nu_{1i}\right)\ln\frac{A_1}{A_1-m_1}-$$
$$-\left[R_1+\sum_{i=1}^{i=r}z_{B_i}\nu_{1i}-1\right]m_1=D_1. \qquad (28)$$

пределим значения M_1, R_1, D_1, из выражений (22), (23) и (24):

$$M_1=\frac{1}{pa_1}\left(\sum_{i=1}^{i=r}B_i+A_1\sum_{i=1}^{i=r}\nu_{1i}\right),$$
$$R_1=\frac{1}{pa_1}\left(\sum_{i=1}^{i=r}\nu_{1i}-1\right),$$
$$D_1=S_1Vk_1.$$

Подставляя в (28), имеем

$$\left[\frac{1}{pa_1}\left(\sum_{i=1}^{i=r} B_i + A_1 \sum_{i=1}^{i=r} \nu_{1i}\right) + \left(\sum_{i=1}^{i=r} B_i z_{B_i} + A_1 \sum_{i=1}^{i=r} z_{B_i}\nu_{1i}\right)\right] \times$$

$$\times \ln \frac{A_1}{A_1 - m_1} - \left(\frac{1}{pa_1} \sum_{i=0}^{i=r} \nu_{1i} + \sum_{i=0}^{i=r} z_{B_i}\nu_{1i}\right) m_1 = S_0 V k_1. \quad (\ldots$$

Рассмотрим процесс дегидрогенизации, условия которого характеризуются следующими данными:

$$u = 1, \quad n = 1, \quad r = 2, \quad \nu_{10} = -1, \quad z_{A_1} = 1, \quad \nu_{11} = \nu_{12} = 1.$$

Подставляя эти значения в общее выражение (25) и определяя значение $M_1 R_1 D_1$, аналогично предыдущему и производя замену, получа…

$$\left\{\frac{1}{pa_1}\left[2A_1 + B_1 + B_2 + (A_1 + B_1) z_{B_1} + (A_1 + B_2) z_{B_2}\right]\right\} \times$$

$$\times \ln \frac{A_1}{A_1 - m_1} - \left[\frac{1}{Pa_1} + (z_{B_1} + z_{B_2} - 1)\right] m_1 = S_0 V k_1. \quad (3…$$

Из выражения (30) явно вытекает, что члены, содержащие p, мож… исключить только при больших значениях давления системы, и… исключение p требует, чтобы $\frac{1}{p} \to 0$. Этот вывод весьма важен и пок… зывает, что не всегда можно пренебрегать членами, содержащими p.

Определение адсорбционных характеристик

Для определения адсорбционных характеристик (z_{A_u} и z_{B_i}) воспол… зуемся выражением (26), которое представим в следующем виде:

$$\left\{M_u + \left[\sum_{u=1}^{u=n} (A_u - m_u) z_{A_u} - (\overline{A}_u - \overline{m}_u)\right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{i=r}\left(B_i + \overline{A}_u \nu_{ui} + \sum_{u=1}^{u=n} m_u \nu_{ui} - \overline{m}_u \nu_{ui}\right) z_{Bi}\right\} \ln \frac{\overline{A}_u}{\overline{A}_u - \overline{m}_u} -$$

$$- \left[R_u + \sum_{i=1}^{i=r} z_{Bi}\nu_{ui} - 1\right] \overline{m}_u = D_u. \quad (31$$

Это выражение необходимо привести к такому виду, чтобы иметь воз… можность, пользуясь экспериментальными данными, определить частны… значения z_{A_u} и z_{B_i}.

Само собой разумеется, что для определения z_{A_u} и z_{B_i} необходим… иметь минимум столько же уравнений, сколько частных значений известных или экспериментально определяемых параметров. Если обо… значим

$$\overline{A}_u - \overline{m}_u = b_u,$$

$$B_i + \overline{A}_u \nu_{ui} + \sum_{u=1}^{u=n} m_u \nu_{ui} - \overline{m}_u \nu_{ui} = c_i,$$

$$\ln \frac{\overline{A}_u}{\overline{A}_u - \overline{m}_u} = d_u,$$

осле подстановки в (31) будем иметь

$$M_u + \sum_{u=1}^{u=n} b_u z_{A_u} - b_u + \sum_{i=1}^{i=r} c_i z_{B_i}\Big) d_u - \left[R_u + \sum_{i=1}^{i=r} \nu_{ui} z_{B_i} - 1\right] \overline{m}_u = D_u,$$

да

$$d_u b_u z_{A_u} + \sum_{i=1}^{i=r} (d_u c_i - \overline{m}_u \nu_{ui}) z_{B_i} = D_u - M_u d_u + d_u b_u + R_u \overline{m}_u + \overline{m}_u. \quad (32)$$

значим

$$d_u b_u = \alpha_u, \quad d_u c_i - \overline{m}_u \nu_{ui} = \beta_i,$$
$$d_u b_u - M_u d_u + R_u \overline{m}_u + m_u = \gamma_u.$$

ля эти обозначения в (32), имеем

$$\sum_{u=1}^{u=n} \alpha_u z_{A_u} + \sum_{i=1}^{i=r} \beta_i z_{B_i} = \gamma_u + D_u. \quad (33)$$

Известно, что $z_{A_u} = 1$, поэтому число неизвестных величин будет r. Выражение может быть развернуто в следующую систему, если вый член индексов при α, β и γ принять за порядковый номер соответствующего опыта:

$$\alpha_{11} z_{A_1} + \alpha_{12} z_{A_2} + \alpha_{13} z_{A_3} + \cdots + \alpha_{1n} z_{A_n} + \beta_{11} z_{B_1} +$$
$$+ \beta_{12} z_{B_2} + \cdots + \beta_{1r} z_{B_r} - D_u = \gamma_1,$$
$$\alpha_{21} z_{A_1} + \alpha_{22} z_{A_2} + \alpha_{23} z_{A_3} + \cdots + \alpha_{2n} z_{A_n} + \beta_{21} z_{B_1} +$$
$$+ \beta_{22} z_{B_2} + \cdots + \beta_{2r} z_{B_r} - D_u = \gamma_2,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\alpha_{n1} z_{A_1} + \alpha_{n2} z_{A_2} + \alpha_{n3} z_{A_3} + \cdots + \alpha_{nn} z_{A_n} + \beta_{n1} z_{B_1} +$$
$$+ \beta_{n2} z_{B_2} + \cdots + \beta_{nr} z_{B_r} - D_u = \gamma_n,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\alpha_{n+r,\,1} z_{A_1} + \alpha_{n+r,\,2} z_{A_2} + \alpha_{n+r,\,3} z_{A_3} + \cdots + \alpha_{n+r,\,n} z_{A_n} +$$
$$+ \beta_{n+r,\,1} z_{B_1} + \cdots + \beta_{n+r,\,r} z_{B_r} - D_u = \gamma_{n+r},$$
$$_1 z_{A_1} + \alpha_{02} z_{A_2} + \alpha_{03} z_{A_3} + \cdots + \alpha_{0n} z_{A_n} + \beta_{01} z_{B_1} + \cdots + \beta_{0r} z_{B_r} - D_u = \gamma_0.$$

Из этой системы мы замечаем, что в каждом уравнении мы имеем $r + 1$ неизвестных; если для определения этих неизвестных будет тавлено число опытов θ, то число неизвестных делается равным $n + r$. Таким образом к имеющимся неизвестным добавляются неизтные величины в числе, равном числу поставленных опытов. При ом положении система остается неопределенной; следовательно, задаа нахождении адсорбционных коэффициентов таким путем не может ть решена.

Для определения адсорбционных коэффициентов, входящих в уравие (33), мы предлагаем следующий метод: ставится число опытов θ аким же количеством различного состава смеси исходного сырья с дуктами реакции. Желательно при подборе смесей соблюдать соотно-

шения компонентов, устанавливающиеся самой реакцией при некото
превращении исходного сырья.

Каждый из этих опытов повторяется при различных объемных с
ростях для получения кривых зависимости m_u от объемной скорос
Получив таким образом θ — число кривых, пересекаем их линией пар
лельно оси объемной скорости на совершенно произвольном расстоян
соответствующем определенному значению m_u. При этом на оси абсц
получаем значение объемных скоростей; следовательно, и абсолютн
значений $A_1A_2, \ldots, A_n$ и $B_1, B_2, \ldots, B_r$, обеспечивающих во всех о
тах один и тот же выход m_u. Полученные значения компонентов сы
из данных графика должны быть подставлены в приведенную вы
систему уравнений.

При такой подстановке, ввиду постоянства m_u, система обращае
в определенную, и задача определения адсорбционных коэффициен
сводится к решению системы линейных уравнений, содержащих n
неизвестных. Поэтому минимальное число опытов должно соответствов
числу неизвестных.

Более точное определение, как известно, можно сделать, если чи
опытов будет $\theta > n + r$ при помощи метода наименьших квадратов.

Выводы

1. Разработана теория кинетики гетерогенного каталитического к
кинга для сложных многокомпонентных смесей углеводородов. Пред
женная система расчета позволяет определить кинетику одновремен
превращения ряда компонентов как в присутствии нереагирую
инертных веществ, так и без них.

2. Дана новая методика определения адсорбционных коэффициен
при гетерогенном катализе многокомпонентных систем.

Институт нефти
Баку

Поступила
2. XI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та № 3—4, 111, 1946.
2. Г. М. Панченков, Журн. физ. хим., 22, 2, 1948.
3. М. Д. Тиличеев, Крекинг нефти, ОНТИ, 1937.
4. Е. К. Манкаш, Г. П. Борисова, Д. И. Орочко, А. В. Фро
и др. Нефтяное хозяйство, № 6—7, 26, 1946.
5. М. Ф. Нагиев, Р. Г. Исмаилов, Изв. АН Азерб.ССР, 1, 35, 19
6. М. Ф. Нагиев, Изв. АН Азерб.ССР, 4, 40, 1948.

ЕЦИЗИОННЫЕ ПОСТОЯННЫЕ РЕШЕТКИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ФТОРИСТОГО СВИНЦА

Я. Я. Саука

В одной из предыдущих работ автору удалось получить фтористый инец в виде достаточно крупных кристаллов [1], что дало возможность годом вращающегося кристалла произвести точное определение перио- з элементарной ячейки и таким образом продолжить уже раньше нача- е прецизионные определения постоянных галогенидов свинца [2].

Фтористый свинец, в отличие от остальных галогенидов свинца, изве- н в двух модификациях: кубической и ромбической. Кубическая моди- кация кристаллизуется в виде октаэдров, а ромбическая — в виде стиугольных пластинок. В работе даны прецизионные постоянные шетки и коэффициенты термического расширения как кубической, так ромбической модификаций.

Постоянные решетки кубической модификации

Прецизионное определение периодов ячейки проведено асимметричеим методом [3, 4]. Этот метод позволяет с большой точностью проследить менение величины постоянной в зависимости от температуры, что и использовано в данной работе.

Основным условием прецизионных определений является получение трых интерференционных пятен в области больших углов ϑ. Из рентнограмм кристаллов кубической модификации фтористого свинца наичшими оказались рентгенограммы вращения вокруг оси [110] с медным лучением. Полученный на снимке последний рефлекс под углом $\varphi =$ $5{,}512°$ ($\varphi = 90° - \vartheta$; $2\pi = 400°$, $\varphi = 5{,}512° = 5{,}512 - \frac{5{,}512}{10} = 4{,}961°$) казался очень интенсивным, что позволило его измерить с большой точстью. Снимки были сделаны в прецизионной камере Страуманис Иевиньш в водяном термостате [4] при трех различных температурах т 14 до 55° С). Для исключения случайных ошибок и повышения точности ри каждой температуре делалось параллельно два снимка. Индексы рефексов полученных прецизионных рентгенограмм устанавливались граически при помощи обратной решетки. Рефлекс, по которому вычислен ериод a, имел индекс 355. Для кристаллов кубической системы

$$\cos\varphi = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}}. \qquad (1)$$

При замене символов соответствующими числами выражение, по оторому вычислен период a, принимает вид (для линии α_1):

$$a = \frac{1{,}537395}{2\cos\varphi_1}\sqrt{3^2 + 5^2 + 5^2}. \qquad (2)$$

Для повышения точности использованы как линии α_1, так и линии α_2. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица

Постоянные кубической модификации PbF_2 при температуре 14,8, 35,1 и 55,0 Излучение $Cu-K_\alpha$. Ось вращения кристалла [110]

t°C	355		a в Å из φ_1	a в Å из φ_2	a средн.
	φ_1	φ_2			
14,8	5,512	—	5,92670	—	5,92666
14,8	5,502	—	5,92662	—	
35,1	5,935	3,858	5,93025	5,93010	5,93014
35,1	5,928	3,842	5,93019	5,93000	
55,0	6,312	4,415	5,93363	5,93347	5,93351
55,0	6,290	4,420	5,93343	5,93351	

Как видно из таблицы, совпадение отдельных постоянных из двух снимков при одной и той же температуре весьма значительное.

Из полученной постоянной a при различных температурах при помощи формулы

$$\alpha = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{a_{t_1}(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta a}{a_{t_1}\,\Delta t} \qquad (3)$$

вычислен далее коэффициент термического расширения в направлении оси a. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент термического расширения кубический модификации PbF_2 в направлении оси a

a средн.	Δa	t°C	Δt	$\alpha \cdot 10^6$
5,92666	0,00348	14,8	20,3	28,9
5,93014	0,00337	35,1	19,9	28,6
5,93351		55,0		
			Среднее $\alpha = 28,8 \cdot 10^{-6}$	

Между линейным (α) и кубическим (β) коэффициентами термического расширения для кристаллов правильной системы существует следующее соотношение:

$$\beta = 3\alpha. \qquad (4)$$

Отсюда для кубической модификации PbF_2 $\beta = 86,4 \cdot 10^{-6}$. Вычисленные коэффициенты термического расширения относятся к температурам от 15 до 55° С.

Принимая во внимание линейную зависимость коэффициента термического расширения от температуры в интервале от 15 до 55°, можно вычислить величину постоянной для любой температуры. Это дает возможность сравнить между собой константы, полученные из отдельных определений. В данном случае они приведены к температурам 18, 20 и 25°С. Результаты этих вычислений даны в табл. 3.

Таблица 3

Постоянная решетки кубической модификации PbF_2 при температуре 18, 20 и 25° С

t °C	a средн.	a_{18}	a_{20}	a_{25}
14,8	5,92666	5,92721	5,92755	5,92840
35,1	5,93014	5,92722	5,92756	5,92842
55,0	5,93351	5,92720	5,92754	5,92839
	Среднее:	5,92721	5,92755	5,92840
	Поправка на преломление	11	11	11

$a_{18}=5{,}92732$; $a_{20}=5{,}92766$; $a_{25}=5{,}92851$ $\pm$ 0,00001 Å

равка на преломление угла отражения вычислена по формуле [5]:

$$\Delta \sin^2 \vartheta = -\frac{19{,}58\rho z\lambda^2 \cdot 10^{-6}}{M4}, \qquad (5)$$

ρ — плотность данного вещества (PbF_2 куб.). z — число электронов в моле-, λ — длина волны и M — молекулярный вес.

Из найденной постоянной решетки вычислена рентгенографическая ность и молярный объем (при 25° С): $\rho_{25} = 7{,}767$ и $V_M = 52{,}097$ Å^3. Приведенные в табл. 3 числа представляют среднее арифметическое анных 6 снимков. Как видно из таблицы, разница между отдельными стантами получается в пятом десятичном знаке.

Однако оказывается, что столь близкое совпадение результатов имеет о только в снимках, полученных с одного и того же кристалла. Снимполученные с другого кристалла того же препарата, дают другую оянную, и разница между их постоянными, равная 0,00036 Å, выходит ределы возможных ошибок. Так как условия определения были одивы (кристаллики были одинакового размера и получены одновреию из одного и того же раствора), то из этого можно только заключить, каждый кристаллик имеет свой собственный период элементарной ики. На подобный случай указывают также Страуманис и Иевиньш боте с кристаллами $Co[Hg(SCN)_4]$ [6]. Эти авторы полагают, что такое ение чаще возможно в кристаллах сложного химического состава. деланных измерений следует, что такое же явление, очевидно, имеет го и в случае такого простого соединения, как кубическая модифика- PbF_2.

Постоянные решетки ромбической модификации

Прецизионное определение постоянных решетки кристаллов ромбикой системы много сложнее. Полученные здесь результаты к тому же ее точны. Поскольку известно из литературы, такие измерения вообще о производились.

Для определения всех трех периодов нужны два прецизионных снимполученных вращением кристалла вокруг двух различных кристалрафических осей. Затруднения, во-первых, возникают оттого, что не да доступны кристаллы одинакового сечения по направлению двух сталлографических осей. К этим, чисто экспериментальным трудно- присоединяется еще целый ряд других. Так, для вычисления поиной решетки кристаллов ромбической системы, в отличие от кри-

сталлов кубической системы, нужно иметь уже два хорошо измеряем рефлекса под большими углами отражения, чего тоже не всегда удае достигнуть. Точность определения, как показано дальше, непосредстве зависит от выбора этих двух рефлексов.

Для кристаллов ромбической системы существует соотношение:

$$\sin\vartheta = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}},$$

В случае, например, снимка вокруг оси c, из двух рефлексов — h_1 и h_2k_2o — и соответствующих углов ϑ_1 и ϑ_2, мы можем, составляя уравнения и решая их относительно a и b, вычислить обе эти постоянн Формула для вычисления периода a в этом случае будет

$$\alpha = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{h_2^2 k_1^2 - h_1^2 k_2^2}{k_1^2 \cos^2\varphi_2 - k_2 \cos^2\varphi_1}},$$

здесь $\varphi = 90° - \vartheta$. Как видно из формулы, точность определения пери зависит от точности измерения углов φ_1 и φ_2. При этом чем меньше бу углы φ, тем меньше ошибка результата (косинус в области малых уг меняется мало). Далее из формулы видно, что ошибка результата та зависит от величины коэффициентов (миллеровских индексов) при уг φ_1 и φ_2. Наиболее подходящими индексами для определения период из снимков вокруг оси [001] являются те, в которых $k = 1—210$, 3 610 и т. д.

Из вышеизложенного понятны те основные положения, которые нуж учесть при определении прецизионных постоянных решетки кристал ромбической системы. Разумеется, при таком определении нужно уче и все остальные факторы, влияющие на точность результатов, как центрирование препарата, определение эффективного диаметра каме (пленки) и т. д. [4].

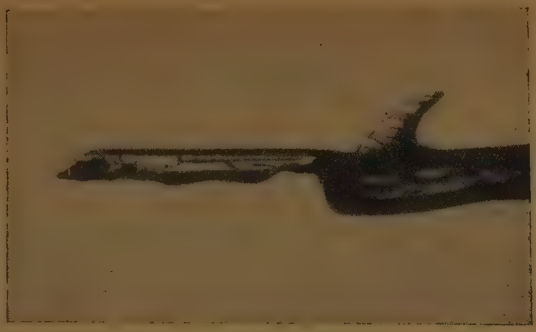
Определение постоянных *a* и *c*

Из изложенного следует, что для вычисления всех трех периодов шетки нужны две рентгенограммы вращения вокруг двух различн кристаллографических осей. Кристаллы ромбической модификации ф ристого свинца имеют пластинчатую форму. Исходя из этой формы кр сталлов, для рентгеноснимков более выгодными были направления вдо осей a и b. Чтобы получить для обоих снимков препараты одинаково поперечного сечения, из выбранных кристалликов при помощи тонко лезвия под микроскопом были отсечены два столбика параллельно ос a и b. Кристаллики для этой цели были выбраны из ранее полученн препаратов [1]. Полученные таким образом столбики, вытянутые вдо осей a и b, имели в поперечном сечении $0{,}07 \times 0{,}07$ мм². Один из столбико приклеенный к держателю гониометрической головки для съемки вокр оси [100], показан на рисунке 1 (× 70).

Постоянные a и c вычислены из рентгенограммы вращения вокр оси b. Наивыгоднейшие рефлексы получены подбором соответствующе излучения. В данном случае наилучшим оказалось медное (Cu — K дающее два рефлекса в районе больших углов ($\vartheta = 92{,}5$ и $93{,}4°$) с милл ровскими индексами 406 и 501. Особенно подходящими эти индексы ок зались для вычисления постоянной a. В этом случае один из коэффицие тов косинуса угла равен единице (1^2), ввиду чего практически ошиб определения зависит только от точности измерения второго угла.

Снимки делались в термостате при трех различных температурах два снимка при каждой температуре. Рентгенограммы индицировали графически при помощи обратной решетки. Для увеличения точнос

рялись как линии α_1, так и линии α_2. Постоянная a вычислена по
пуле (7).



В случае постоянной c соответствующее выражение будет:

$$c = \frac{1{,}537395}{2}\sqrt{\frac{4^2\cdot 1^2 - 5^2\cdot 6^2}{4^2\cdot\cos^2 7{,}529 - 5^2\cos^2 6{,}552}} \qquad (8)$$

отличие от вычисления постоянной a оба коэффициента при косинусах
ов здесь сравнительно велики (4^2 и 5^2); поэтому и полученные значения
постоянной c колеблются в сравнительно больших пределах. Это видно
табл. 4.

Таблица 4

стоянные ромбической модификации PbF_2 при температуре 14,8, 36,0 и 55,2° С Излучение Cu—K$_\alpha$. Ось вращения кристалла [010]

t °C		φ° 501	φ° 406	a, Å	c, Å
14,8	α_1	6,552	7,529	3,89056	7,63578
	α_2	4,790	6,076	3,89073	7,63562
14,8	α_1	6,534	7,526	3,89054	7,63525
	α_2	4,741	6,058	3,89062	7,63473
			Среднее . .	3,89061	7,63535
36,0	α_1	6,841	7,864	3,89307	7,63731
	α_2	5,188	6,472	3,89313	7,63774
36,0	α_1	6,872	7,889	3,89325	7,63776
	α_2	5,195	6,511	3,89338	7,63816
			Среднее . .	3,89321	7,63774
55,2	α_1	7,134	8,183	3,89556	7,63948
	α_2	5,552	6,833	3,89546	7,63996
55,2	α_1	7,144	8,211	3,89596	7,63850
	α_2	5,566	6,835	3,89549	7,64028
			Среднее . .	3,89562	7,63956

Из постоянных решетки при температуре 14,8, 36,0 и 55,2° С мож вычислить коэффициенты термического расширения по направлен кристаллографических осей. Результаты этих вычислений для перио *a* и *c* представлены в табл. 5

Таблица

Коэффициенты термического расширения ромбической модификации PbF_2 по направлению осей *a* и *c*

t °C	Δt	$a_{средн.}$, Å	Δa	$\alpha_a \cdot 10^6$	$c_{средн.}$, Å	Δc	$\alpha_c \cdot 10$
14,8	21,2	3,89061	0,00230	31,5	7,63535	0,00239	14,8
36,0	19,2	3,89321	0,00241	32,2	7,63774	0,00182	12,4
55,2		3,89562			7,63956		
			Среднее	31,9		Среднее	13,6

Определение постоянной *b*

Постоянная решетки *b* вычислена из рентгеноснимка вращающегос кристалла вокруг оси [100]. Наиболее подходящим излучением здес оказалось Co — K_α. Однако, и в этом случае полученные последни интерференционные пятна не совсем отвечали тем требованиям, ко

Таблица 6

Постоянная *b* ромбической модификации PbF_2 при температуре 14.8, 36 0 и 55.2° С. Излучение Co — K_α. Ось вращения кристалла [100]. В таблице введены следующие сокращения: 1 обозначает рефлекс 056, 2—028, 3—061

t, °C	hkl	φ°	Комбинации	b, Å
	1	10,243	1—2	6,42724
14,8	2	14,058	1—3	6,42547
	3	19,018	2—3	6,42597
	1	10,233	1—2	6,42717
14,8	2	14,048	1—3	6,42520
	3	19,011	2—3	6,42578
			Среднее	6,42614
	1	10,429	1—2	6,43223
36,0	2	14,126	1—3	6,43073
	3	19,170	2—3	6,43061
	1	10,453	1—2	6,43214
36,0	2	14,160	1—3	6,43040
	3	19,169	2—3	6,43090
			Среднее	6,43117
	1	10,624	1—2	6,43463
55,2	2	14,201	1—3	6,43743
	3	19,268	2—3	6,43543
	1	10,616	1—2	6,43687
55,2	2	14,210	1—3	6,43487
	3	19,270	2—3	6,43545
			Среднее	6,43578

е были изложены в начале работы. Углы отражения (ϑ) последних лексов были сравнительно малы (85,94; 80,98; 78,92°), а их милвские индексы велики (8, 6, 4). Это означает, что допущенная при рении угла ошибка в отдельных вычислениях увеличивалась даже (8²) раза. Чтобы все-таки и в этом случае добиться по возможности е точных результатов, для вычисления постоянной использовано олько (3) рефлексов. Комбинируя ду собою рефлексы попарно, мы чаем ряд значений для периода b, которых взята средняя величина. льтаты этих вычислений представ- в табл. 6.

Таблица 7

Линейный коэффициент термического расширения ромбической модификации PbF_2 по направлению оси b (α_2)

t°C	Δt	$b_{средн.}$, Å	Δb	$\alpha_2 \cdot 10^6$
14,8	21,2	6,42614	0,00503	36,9
36,0	19,2	6,43117	0,00461	37,3
55,2		6,43578		
			Среднее	37,1

Как видно из табл. 6, вычисленные оянные колеблются сравнительно льших пределах. Разница между льными значениями периода b обживается уже в третьем десятичзнаке.

Из значений периода b при температх 14,8, 36,0 и 55,2° С вычислены фициенты термического расшире- Результаты приведены в табл. 7.

Зная линейные коэффициенты термического расширения по всем трем сталлографическим осям, легко вычислить кубический коэффициент ического расширения (β). β в этом случае будет:

$$= \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 31{,}9 \cdot 10^{-6} + 37{,}1 \cdot 10^{-6} + 13{,}6 \cdot 10^{-6} = 0{,}0000826. \quad (9)$$

Интересно здесь отметить большое сходство кристаллов PbF_2 и $PbCl_2$. , для кристаллов $PbCl_4$ найдено [2]:

$$\alpha_1 = 33{,}8 \cdot 10^{-6};\ \alpha_2 = 38 \cdot 10^{-6};\ \alpha_3 = 16{,}8 \cdot 10^{-6};\ \beta = 0{,}0000886.$$

Постоянные решетки при 18, 20 и 25° С. Коэффициенты тереского расширения позволяют вычисленные постоянные решетки при ичных температурах свести к одной определенной температуре. абл. 8 приведены результаты для температуры 18° С.

Таблица 8

Постоянные решетки ромбической модификации PbF_2 при 18° С

°C	a, Å	a_{18}	b, Å	b_{18}	c, Å	c_{18}
,8	3,89061	3,89101	6,42614	6,42690	7,63535	7,63568
,0	3,89321	3,89096	6,43117	6,42687	7,63774	7,63586
,2	3,89502	3,89098	6,43578	6,42690	7,63956	7,63569

Среднее: a_{18}=3,89098 ±0,00003 Å; b_{18}=6,42689 ±0,00002 Å; c_{18}=7,63574 ±0,00018 Å

таблицы видна точность определений.

Постоянные решетки при 20 и 25° С, отношение $a : b : c$, молярный ем (V_M Å³) и рентгенографическая плотность (ρ) при 18, 20 и 25° С даны абл. 9.

Как уже было показано, из одного рентгеноснимка вращающегося сталла можно вычислить две постоянные решетки. Например, из тгенограммы по оси b — постоянные a и c, а из рентгенограммы по

Таблица 9

$t°$ C	18°C	20°C	25°C
a	3,89098	3,89123	3,89186
b	6,42689	6,42737	6,42854
c	7,63574	7,63596	7,63648
$a:b:c$	0,6054:1:1,1881	0,6054:1:1,1881	0,6054:1:1,1879
V_M	47,738	47,745	47,765
ρ	8,4759	8,4747	8,4712

оси a — постоянные b и c. Отсюда следует, что из двух снимков одну и же постоянную можно вычислить два раза, причем оба значения постоя ной должны были бы совпасть (в пределах ошибки). Из рентгеносним вокруг оси a (в работе не приведено) вычисленное значение для c_1 7,63409 Å. Сопоставляя это с численным значением постоянной c из табл (рентгеноснимок вокруг оси $b, c_{18} = 7{,}63574$ Å), видно, что обе постоя ные отличаются на 0,00065 Å, что выходит за пределы ошибок опреде ния. Такое же явление имело место и в случае определения прецизи ных постоянных $PbCl_2$ [2]. Частично это можно было бы объяснить т что для определения постоянных в этих случаях брались два различн кристалла. По этой же причине в табл. 8 не введена поправка на прел ление углов отражения.

В тех случаях, где абсолютная величина постоянной не имеет зна ния, эта неопределенность не является препятствием. Что это так, мож показать хотя бы на коэффициентах термического расширения. Т например, для коэффициента термического расширения (α_3), вычисл ного из второй постоянной c (рентгенограмма вращения вокруг оси получено число $13{,}2 \cdot 10^{-6}$ (вычисления в работе не приведены), что хоро согласуется с числом, представленным в табл. 5 ($13{,}6 \cdot 10^{-6}$).

В заключение автор выражает благодарность проф. А. Иевиньш ценные указания, способствующие успешному окончанию работы.

Выводы

1. Из снимков монокристалла асимметрическим методом определе прецизионные постоянные решетки кубической и ромбической модифи ций фтористого свинца. Для кубической модификации $a_{18} = 5{,}92732$ $\pm 0{,}00001$ Å. Для ромбической модификации $a_{18} = 3{,}89098 \pm 0{,}00003$ $b_{18} = 6{,}42689 \pm 0{,}00002$ Å; $c_{18} = 7{,}63574 \pm 0{,}00018$ Å.

2. Из прецизионных постоянных решетки при трех различных тем ратурах вычислены линейные (по направлению всех трех кристаллогр фических осей) и кубические коэффициенты термического расшире Для кубической модификации $\alpha = 28{,}8 \cdot 10^{-6}$; $\beta = 86{,}4 \cdot 10^{-6}$. Для ромб ческой модификации $\alpha_1 = 31{,}9 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_2 = 37{,}1 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_3 = 13{,}6 \cdot 10$ $\beta = 82{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Латвийский гос. университет
Аналитическая лаборатория
Рига

Поступила
29.XI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Я. Саука, Журн. общ. химии, **19**, 1453, 1949.
2. M. Straumanis u. J. Sauka, Z. phys. Chem., (B), **51**, 219, 1942.
3. M. Straumanis u A. Ievinš, Die Präzisionsbestimmung von Gitt konstanten nach der asymmetrischen, Methode, Berlin, J. Springer, 1940.
4. А. Иевиньш, Изв. АН Латв. ССР, **8** (**13**), 34, 1948.
5. E. R. Jette u. F. Foote, Journ. Chem. Phys., **3**, 605, 1935.
6. M. Straumanis A. Ievinš, Z. f. Phys. **109**, 741, 1938.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

. КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРВОЛЬФРАМАТОВ НАТРИЯ В РАСТВОРЕ

Г. А. Богданов

Свойства желтого первольфрамата натрия $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$*

Первольфрамат натрия состава $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ получался по методу И. Кобозева [1]. В литературе имеются лишь указания на существо-ие желтого первольфрамата Na_2WO_8 и нет описания его свойства. тому прежде всего были установлены свойства $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$.

Оказалось, что растворимость $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ в воде хорошая: 2 г вольфрамата о растворяется в 10 мл воды при комнатной температуре. В растворе пероксид адается с выделением O_2. Свежеприготовленный первольфрамат растворяется за-о быстрее. В этиловом спирте и эфире пероксид не растворим. При температуре е комнатной первольфрамат окисляет спирт и альдегид. В водном растворе пер-фрамата существует перекись водорода, присутствие которой может быть доказано едством извлечения ее эфиром. При действии разбавленной серной кислоты коли-но свободной H_2O_2 в растворе первольфрамата увеличивается; чем концентриро-ее кислота, тем больше образуется перекиси водорода.

Концентрированная H_2SO_4 выделяет из первольфрамата сильно озонированный юрод. Из раствора иодистого калия пероксид выделяет иод. На воздухе в течение суток при комнатной температуре желтый первольфрамат превращается в продукт го цвета; при температуре 0° С это превращение совершается в течение недели. температуре — 10°С $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ может храниться долгое время. Однако хранении $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ постепенно теряет активный кислород.

В растворе при достаточно низкой температуре пероксид распадается очень мед-ю. При низкой температуре в растворе желтого первольфрамата устанавливается новесие между пероксидом и свободной H_2O_2, которое, как показали многочисленные ты, достигается вполне точно с двух противоположных сторон. Это равновесие ха-теризуется определенной константой равновесия. Константа равновесия 0,0167 *М* ого раствора пероксида, найденная через коэффициент распределения, равна при $3{,}68 \cdot 10^7$.

Молярная электропроводность раствора, содержащего 1 моль пероксида в 32 л, на 101,76 обр. ом, а при растворении 1 моля в 1024 л — 104,91 обр. ом при 0° С.

Влияние разбавления на кинетику распада $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$

На всех приводимых рисунках на оси абсцисс отложена концентрация вольфрамата (перечисленная в г-экв./л H_2O_2, если бы навеска пер-ида была растворена в 24 мл реакционной смеси), а на оси ординат — рость распада его, выраженная в г-экв. H_2O_2 л/мин. Перечис-ия концентрации $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ и его скорости распада на H_2O_2 про-ведены для более удобного сравнивания кривых, полученных при раз-кении первольфрамата с кривыми катализа H_2O_2 под влиянием катали-тора Na_2WO_4.

На рис. 1 все кинетические кривые распада $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ получены ейтральной среде при навеске пероксида 0,400 г и температуре 25° С. Кривые *1, 2, 3, 4* получены при растворении пероксида в количестве ды, соответственно равном 10, 15, 25, 50 мл. Кривые *1, 2*, полученные

* Количество молекул кристаллизационной воды в желтом первольфрамате уста-лено И. Н. Стечкиной.

при малом количестве растворителя, лежат ниже кривых *3*, *4*, особ вначале. Вероятно, что одна из причин замедления скорости рас первольфрамата заключается в уменьшении скорости его раствоpe для этой серии опытов пероксид был взят после трехсуточного хране при температуре 0° С; замечено, что скорость растворения пероксида хранении уменьшается. Однако главной причиной различия скоро

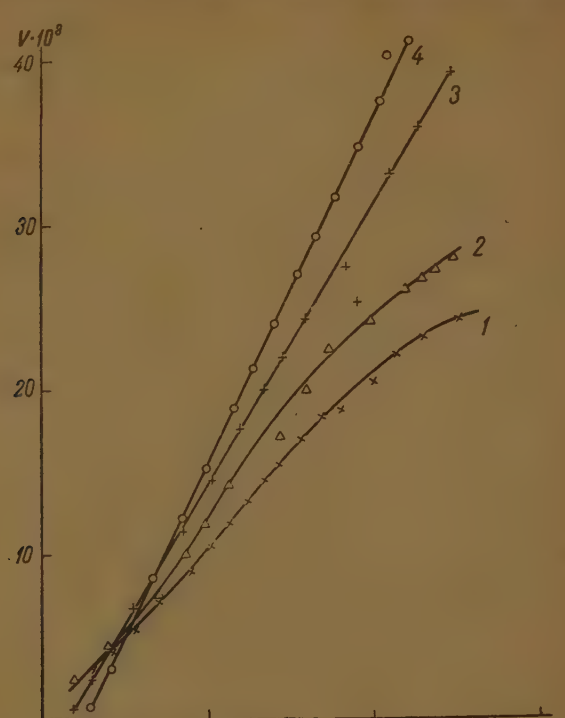


Рис. 1

распада первольфрамата в различных количествах растворителя и признать неодинаковость степени гидролитического расщепления п оксида. Таким образом незначительное уклонение кривых *3* и *4* от реак 1-го порядка и отсечение ими отрезка на оси абсцисс можно объясн гидролизом пероксида, с образованием свободной перекиси водоро Кривые *3* и *4*, соответствующие разбавлению 25 и 50 мл, мало отличаю друг от друга и представляют почти прямые линии, отвечающие реак 1-го порядка.

Влияние температуры на кинетику распада $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$

Эта серия опытов была проведена в нейтральной среде при разбав нии 24 мл, со свежеприготовленным пероксидом. Навеска первольфрам равнялась около 0,400 г. На рис. 2 кривые *1*, *2*, *3* отвечают температур соответственно равным 15, 25, 35° С. Как видно, кинетические крив полученные при разных температурах, представляют совершенно пря линии, отсекающие на оси абсцисс незначительные отрезки, соответств

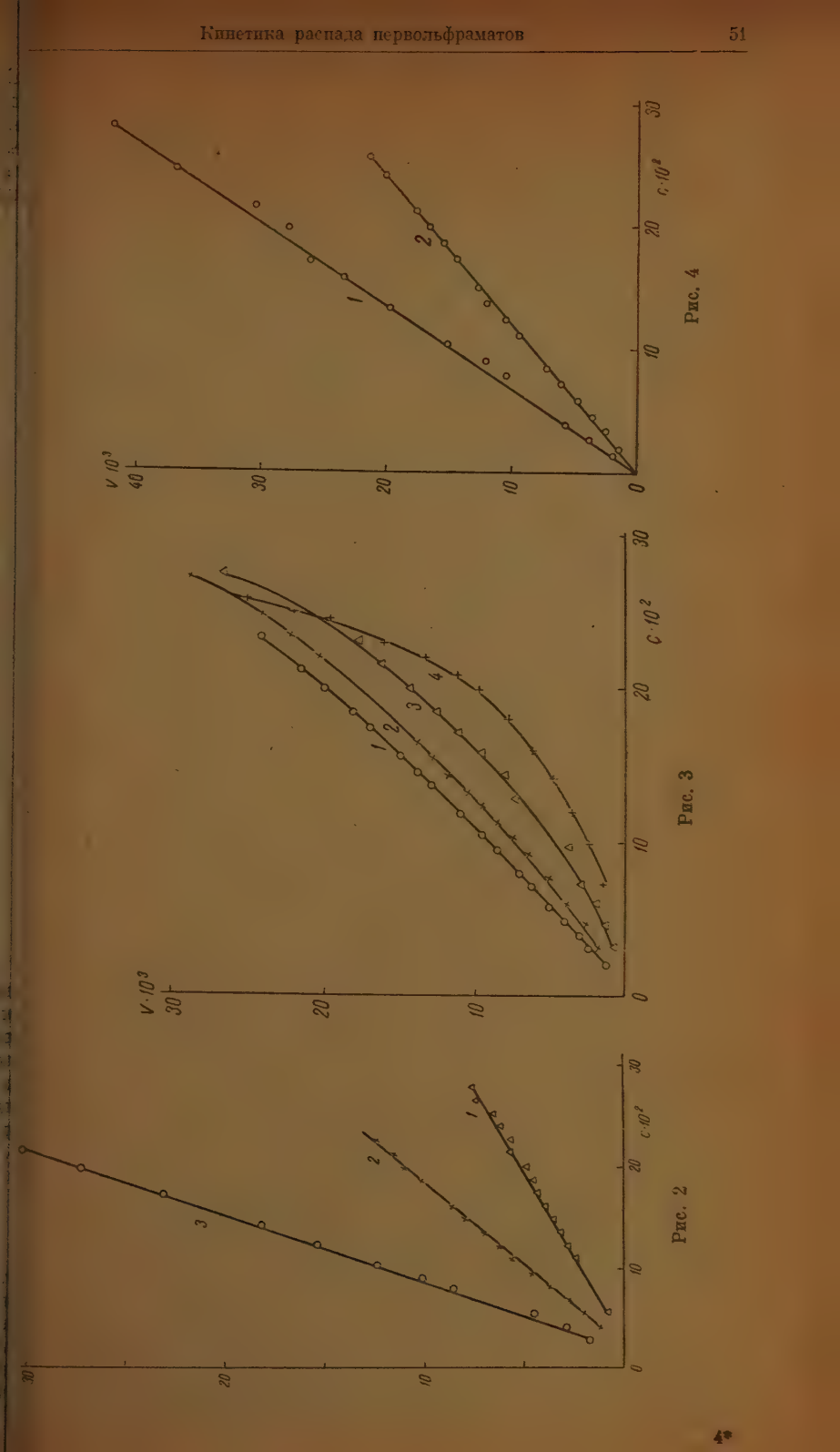


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

щие концентрации свободной H_2O_2, равной приблизительно 0,0
Константа скорости 1-го порядка со свежеприготовленным перокс
является наиболее постоянной. Температурный коэффициент окса
довольно точно изменяющимся от 2,22 до 2,33, в среднем же равен
Энергия активации равна 14,8 ккал.

Влияние pH на скорость распада пероксида

Для выяснения влияния pH на распад $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ был поста
ряд специальных опытов. Результаты этих опытов приведены на р
и 4. На рис. 3 сведены данные, полученные в кислой среде, а на р
приведены опыты разложения пероксида в щелочной области. Все о
выполнены при температуре 25° С и навеске пероксида 0,4400 г, ра
ренной в 24 мл воды. На рис. 3 кривая *1* получена в нейтральной с
кривые *2*, *3*, *4* отвечают концентрации серной кислоты, соответст
равной 0,005; 0,010; 0,020 *N*. На рис. 4 кривая *1* соответствует конце
ции c_{NaOH}, равной 0,0182 *N*, кривая *2* получена при c_{Na}
0,0091 *N*.

При ближайшем рассмотрении кривых нетрудно видеть следую
закономерности. Скорость распада $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ увеличивается с
личением концентрации ионов OH и уменьшается по мере увелич
концентрации ионов водорода. В щелочной среде справедлива прибл
тельно прямая пропорциональность между скоростью распада перок
и концентрацией ионов OH : $V = kc_{OH}$. Эта правильность имеет п
лиженный характер, так как в действительности зависимость между
ростью и концентрацией щелочи несколько меньше, чем этого требует
мая пропорциональность. Менее значительно на скорости сказыва
концентрация ионов H^+ в кислой области. С увеличением концентра
серной кислоты скорость распада постепенно уменьшается и при c
равной 0,100 *N*, выделение кислорода из первольфрамата соверше
прекращается.

При катализе H_2O_2 под влиянием Na_2WO_4 скорость катализа при
зительно прямо пропорциональна концентрации c_{NaOH}. Влия
концентрации кислоты сказывается более резко на скорости катал
уменьшая последнюю. Пероксид $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ является промежу
ным продуктом катализа в каталитических реакциях, где катализато
служит Na_2WO_4; отсюда следует, что ионы водорода задерживают п
цесс образования промежуточного продукта (пероксида), влияя тем са
на скорость катализа.

Характер кинетических кривых вполне закономерно изменяется
изменении pH раствора. В щелочной области линейная зависимость мес
скоростью и наличной концентрацией пероксида хорошо видна из рис
кинетические кривые при pH > 7 проходят через начало коорди
и весьма строго соответствуют реакции 1-го порядка. При постепен
увеличении концентрации ионов H^+ реакция постепенно переходит
2-му порядку.

Для кривой *4* рис. 3 константа скорости, вычисленная по уравне
2-го порядка, остается приблизительно постоянной (от 0,275 до 0,2
равной в среднем 0,257. Интересно отметить, что изученная мною ки
тика распада перхромата K_3CrO_8 в растворе показывает сходную карти
относительно небольшая зависимость скорости разложения перхром
от концентрации кислоты и переход реакции от 1-го порядка в щелоч
и нейтральной среде к реакции 2-го порядка в среде кислой. Вес
вероятно, что наблюдаемое сходство имеет в своей основе одну и ту
причину.

Если искать причину в наблюдаемом факте, что ионы водорода спо
ствуют расщеплению пероксида с образованием свободной перекиси во
рода, то объяснение кинетической картины, особенно в кислой ср

дится в согласии с количественными определениями свободной H_2O_2 ечением ее эфиром при разной концентрации кислоты). Оказывается, ольше концентрация ионов водорода, тем больше свободной H_2O_2, еньше скорость распада пероксида, тем больше кривая приблиия к уравнению 2-го порядка. В качестве примера достаточно указать, ри навеске Na_2WO_8, равной 0,13 г, на титрование 10 мл эфирной фазы извлечении свободной H_2O_2 из нейтрального раствора желтого перфрамата пошло 0,70 мл 0,05181 N $KMnO_4$, а при извлечении свобод-H_2O_2 из кислого раствора из той же навески пероксида при $c_{H_2SO_4}$ = 020 N; на титрование 10 мл эфирной фазы пошло 1,20 мл 0,05181 N O_4.

ак видно, результаты опыта вполне убедительно подтверждают азанное предположение. Замедление реакции разложения перок-к концу опыта легко доказывается наличием свободной H_2O_2.

нетика распада $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ в присутствии перекиси водорода

инетика разложения пероксида исследовалась в водном растворе , на следующий день после его получения. Результаты анализа перда отвечает формуле $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$. Разложение проводилось в нейьной среде при температуре 20° С и реакционном объеме 24 мл. а рис. 5 кривая *1* отвечает разложению первольфрамата в воде без авления перекиси водорода: кривые *2*, *3*, *4* получены в растворах , с концентрациями, соответственно равными 0,06; 0,12; 0,3 N. Чем ше взятая концентрация H_2O_2, тем ниже лежит кинетическая кривая, лько к концу опыта скорость реакции не зависит от начальной конрации H_2O_2.

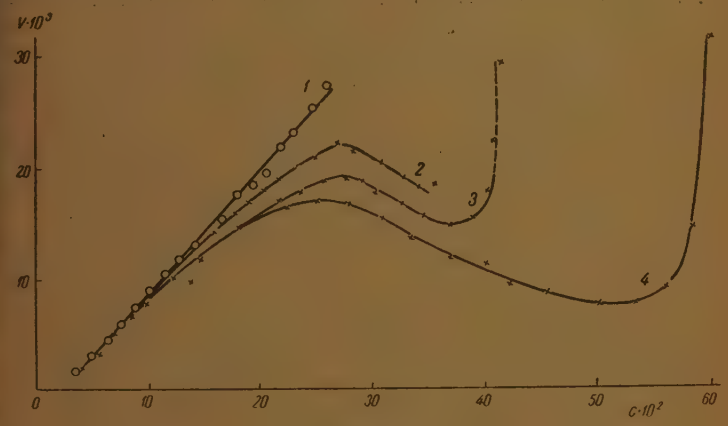


Рис. 5

Приведенная серия опытов позволяет выяснить механизм гомоген-о катализа. Согласно теории промежуточных соединений между катаатором F, субстратом S и промежуточным продуктом (пероксидом) существует соотношение, определяемое некоторой константой равноия K:

$$F + S \rightleftarrows M; \quad K = \frac{m}{(f-m)\,c}.$$

сим образом, разложение пероксида (промежуточного вещества в приствии H_2O_2) должно дать кинетическую картину гомогенного катализа;

если, конечно, $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ является действительно промежуто продуктом.

Одновременно была исследована кинетика разложения H_2O_2 влиянием катализатора Na_2WO_4 при его относительно большой кон трации, равной 0,0167 *М*. Все условия катализа одни и те же с кинет распада пероксида. Получилось совпадение в характере кривых, ка видно из рис. 6. Кинетический ход весьма своеобразен: если рассмот кривую от начала координат, то вначале имеет место максимум, з минимум и возрастание кривой, а при больших концентрациях субст кривая идет параллельно оси абсцисс (на рис. 6 нулевой порядо показан, так как по условиям масштаба эту кривую трудно воспроизве

Довольно сложное кинетическое течение указывает на образов в данном случае нескольких промежуточных продуктов (перокси Вероятнее всего, что Na_2WO_4, образовавшийся от разложения Na_2W вступает во взаимодействие с перекисью водорода, образуя промежу ные продукты пероксидного характера с меньшим числом перекис кислорода.

Рис. 6

Наличие максимума и минимума указывает на неодинаковую уст чивость образующихся пероксидов и на различный их состав. Кри *1*, *2*, *3* на рис. 6 отвечают температурам 15, 25, 35° С. Характер кри при разных температурах один и тот же. Реакционная смесь на больш части своего протяжения бесцветна, желтый цвет становится замет лишь при относительно большой концентрации H_2O_2. Температури коэффициент в бесцветной области реакционной смеси равен 3,17 и эн гия активации 20,9 ккал. Температурный коэффициент распада желт

ольфрамата, как указывалось, равен 2,27 и энергия активации ккал.

Полученный результат весьма убедительно говорит об образовании ого бесцветного промежуточного продукта (пероксида) при относи- но малых концентрациях субстрата с температурным коэффициентом о 3 и энергией активации, равной приблизительно 21 ккал. Новый й пероксид должен быть активен, содержать кислорода меньше, чем тый пероксид и, в силу относительно высокого температурного коэф- ента, должен быть более или менее устойчив при низкой темпера- . Для получения предполагаемого промежуточного продукта охлаж- я концентрированный раствор Na_2WO_4, прибавлялась к нему охлаж- ая до —8—10°С разбавленная перекись водорода и после 2—4-ми- ого стояния в охладительной смеси при — 8—10° С добавляется жденный этиловый спирт. Осадок отфильтровывался при отсасывании сом, промывался охлажденными спиртом и эфиром. Полученный ок кристаллический, белого цвета, содержит перекисный кислород, растворении в воде распадается с выделением O_2 и образованием WO_4. Если действовать на одно и то же количество раствора WO_4 раствором H_2O_2 различной концентрации, получается белый пер- д с различным содержанием перекисного кислорода. Чем концентри- анее прибавленная перекись водорода, тем больше перекисного кис- ода.

Белый осадок получается независимо от концентрации Na_2WO_4: по- ную можно уменьшать вплоть до такой, которая берется для ката- а. Чем разбавленнее раствор Na_2WO_4, тем больше надо спирта для учения осадка. Во всех случаях белый продукт при растворении в воде еляет кислород, образуя Na_2WO_4. Таким образом, регенерация WO_4, необходимая для катализа, доказана: слабым нагреванием на воз- е активный кислород легко удаляется, и в остатке получается Na_2WO_4. Если взять отношение числа молей перекисного кислорода к числу ей полученного Na_2WO_4, то оно увеличивается по мере увеличения центрации H_2O_2. Это отношение молей $O_2 : Na_2WO_4$ с сохранением ка белого цвета стремится к пределу 1 : 1 при увеличении концен- ции H_2O_2.

Если концентрацию H_2O_2 еще больше увеличивать при постоянстве центрации раствора Na_2WO_4, то вначале получается осадок с жел- атым оттенком, а затем — желтый осадок состава Na_2WO_8. Из полу- ных данных ясно, что при взаимодействии Na_2WO_4 с относительно бавленной перекисью водорода образуется белый пероксид состава WO_6. Пероксид Na_2WO_6 является активным промежуточным про- том, а его возникновение при катализе вызывает появление макси- а, ближайшего к началу координат. Образование белого перокисда т по уравнению:

$$Na_2WO_4 + 2H_2O_2 \rightleftarrows Na_2WO_6 + 2H_2O.$$

Наличие минимума кинетической кривой связано с образованием ее устойчивого первольфрамата согласно реакции:

$$Na_2WO_4 + 3H_2O_2 \rightleftarrows Na_2WO_7 + 3H_2O.$$

стым $Na_2WO_7 \cdot H_2O$ получается при взаимодействии гипервольфрамата H_2O_2 в присутствии NaOH [2].

При действии более концентрированной H_2O_2 на Na_2WO_4 имеет место кция образования желтого пероксида по уравнению

$$Na_2WO_4 + 4H_2O_2 \rightleftarrows Na_2WO_8 + 4H_2O.$$

разованием Na_2WO_8 обусловлен максимум кривой, более далекий от ала координат.

Кинетика разложения белого пероксида

Исследование кинетики распада Na_2WO_6 произведено при разных температурах. Результаты представлены на рис. 7. Разложение проведено в нейтральной среде, навеска пероксида бралась около 1 г и растворялась в 24 мл воды.

Кривые *1*, *2*, *3* отвечают температурам, соответственно равным 25, 35° С. Как видно, распад белого пероксида при любой температуре идет по уравнению 1-го порядка. Во всех случаях опытные точки хорошо ложатся на прямые. Константа скорости 1-го порядка является величиной, достаточно постоянной при каждой температуре. Температурный коэффициент равняется 3 и энергия активации равна 20,0 ккал.

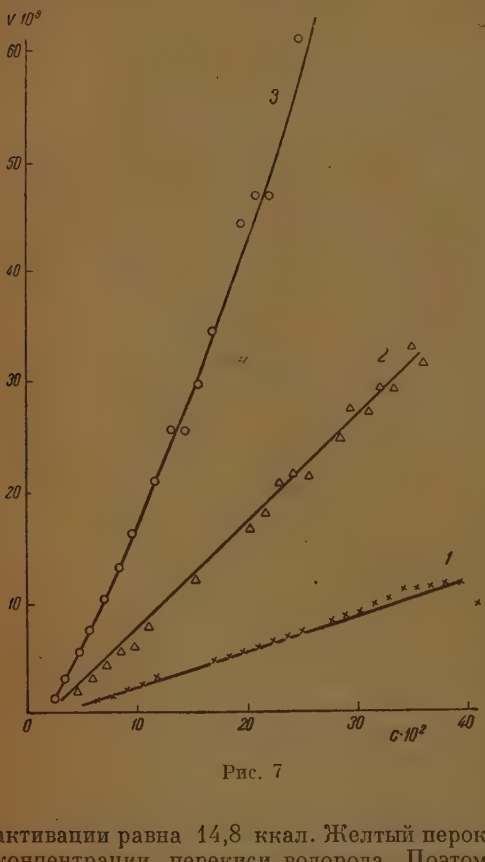


Рис. 7

Температурный коэффициент катализа H_2O_2 под влиянием Na_2WO_4 в области небольших концентраций перекиси водорода равняется 3,17, и энергия активации равна 20,9 ккал.

Таким образом температурные коэффициенты и энергия активации в обоих случаях являются величинами одного и того же порядка. Отсюда следует, что белый пероксид является активным промежуточным продуктом и образование его в растворе вызывает появление первого максимума на кинетической кривой.

Как указывалось, температурный коэффициент распада желтого пероксида Na_2WO_8 равен 2,27 и энергия активации равна 14,8 ккал. Желтый пероксид образуется при большой концентрации перекиси водорода. Поэтому в области больших концентраций субстрата при катализе его вольфраматом натрия должно наблюдаться уменьшение температурного коэффициента и энергии активации, приближающихся соответственно к 2,27 и 14,8. Опыты полностью подтверждают этот вывод. Отсюда следует, что возникновением промежуточного продукта Na_2WO_8 обусловлен максимум кинетической кривой при относительно больших концентрациях субстрата.

Как видно на рис. 2, разложение желтого пероксида Na_2WO_6 идет по уравнению 1-го порядка независимо от температуры. Опытные точки при каждой температуре хорошо ложатся на прямые. Температурный коэффициент и энергия активации от начала до конца распада Na_2WO_6 постоянны. Это обстоятельство указывает на то, что разложение Na_2WO_6 в растворе идет сразу до нормального вольфрамата. Если бы распад Na_2WO_8 шел с промежуточным образованием Na_2WO_6, то увеличение температурного коэффициента и энергии активации по мере разложения желтого пероксида было бы при некоторой температуре вполне возможно: ведь температур-

коэффициент и энергия активации реакции распада Na_2WO_6 выше, для Na_2WO_8.

Метод получения белого первольфрамата натрия

олучение совершенно чистого Na_2WO_6 при непосредственном взаи-ействии перекиси, Na_2WO_4 затруднительно. Оказывается, абсолютно ый белый пероксид Na_2WO_6 лучше всего получить при разложении ого пероксида на воздухе. По вышеописанному методу получается ый первольфрамат $Na_2WO_6 \cdot 2H_2O$ и оставляется стоять на воздухе комнатной температуре в открытом стакане или на часовом стекле, ытом влажной воронкой. Через некоторое время (1—2 суток) полу-я белый пероксид.

корость перехода желтого пероксида в белый зависит от влажности уха и от температуры: чем больше влажность и выше температура, быстрее образуется белый продукт. В эксикаторе при комнатной ературе белый пероксид может храниться месяцами без видимого ожения. Однако при температуре выше 30°С постепенная потеря кисного кислорода заметна уже в течение нескольких дней. Получен-белый пероксид подвергается анализу и дальнейшему исследо-ю.

ля того чтобы судить о точности анализа, можно привести один опыт. авески пероксида, равной 0,4532 г, получено отношение числа молей $/O_4$: $O_2 = 1 : 0{,}98$, что соответствует формуле Na_2WO_6; отношение й $Na_2WO_6 : H_2O = 1 : 2{,}04$; следовательно, в состав белого перокси-ходят две молекулы кристаллизационной воды, поэтому формула го пероксида — $Na_2WO_6 \cdot 2H_2O$. Полученный первольфрамат до сих не был описан в литературе.

Свойства белого пероксида

елый пероксид — кристаллическое вещество, устойчив в сухой атмо-е при комнатной температуре. Во влажном воздухе очень медленно ет перекисный кислород: чем выше температура, тем потеря O_2 идет рее. При температуре 60—70° С пероксид распадается со слабой шкой, с выделением всего перекисного кислорода и образованием $/O_4$.

$Na_2WO_6 \cdot 2H_2O$ хорошо и относительно быстро растворяется в воде. его легко растворяются в 10 мл воды при комнатной температуре. оде пероксид распадается с выделением O_2 и образованием $/O_4$. В этиловом спирте и эфире пероксид нерастворим. При действии авленной серной кислоты на пероксид выделяется перекись водорода: концентрированнее кислота, тем больше выделяется H_2O_2. Из раствора стого калия первольфрамат выделяет иод. Энергия активации рас-его в растворе равна 20,0 ккал.

Молярная электропроводность раствора, содержащего 1 моль белого ксида в 32 л, равна 87,23 обр. ом, а раствора, содержащего 1 моль ксида в 1024 л,— 95,840 обр. ом при 0° С.

В растворе белого первольфрамата натрия устанавливается равнове-между пероксидом и свободной H_2O_2. Константа равновесия его 0,0167 ярного раствора, найденная через коэффициент распределения, равна $\cdot 10^4$ при 0° С.

ледование электропроводности водных растворов первольфраматов натрия

С целью дальнейшего выяснения особенностей первольфраматов натрия была едована их электропроводность в водных растворах при различной концентрации. ледование электропроводности произведено при 0° С с неплатинированными широ-

ними электродами. Платинированные электроды катализируют разложение образующейся вследствие взаимодействия первольфрамата с водой. При низкой температуре первольфраматы натрия распадаются очень медленно и при 0°С оказалось возможным произвести определение их электропроводности. Для сравнения электропроводности перекисных соединений с электропроводностью обычных солей была исследована электропроводность двуосновных солей Na_2SO_4 и Na_2WO_4, последняя интересна еще тем, что она служила исходным продуктом для получения первольфраматов натрия.

Данные по электропроводности сведены в табл. 1, где ν — число литров, содержащих 1 моль вещества, и μ — молярная электропроводность, выраженная в обратных омах при 0° С.

Таблица 1

ν	μ			
	Na_2SO_4	Na_2WO_4	Na_2WO_8	Na_2WO_6
16	86,33	76,45	93,28	—
32	98,56	88,85	101,76	87,23
64	102,40	91,76	102,31	88,91
128	112,64	103,10	103,66	81,25
256	116,23	104,21	103,20	93,43
512	119,04	106,80	104,54	94,31
1024	121,26	108,49	104,91	95,84

Согласно правилу Оствальда, при температуре 25° С разница электропроводности при разбавлениях $\mu_{1024} - \mu_{32}$ для солей двуосновных кислот равна приблизительно 20, для одноосновных не превышает 10. Как видно из данных таблицы, разница:

$$\Delta\, Na_2SO_4 = \mu_{1024} - \mu_{32} = 22{,}70 \text{ и } \Delta\, Na_2WO_4 = \mu_{1024} - \mu_{32} = 19{,}64 \text{ при } 0°C.$$

Кроме того, было произведено измерение электропроводности многих других веществ с целью проверки применимости правила Оствальда при температуре 0° С. Оказалось, что правило Оствальда является приблизительно верным при 0° С. Между тем из приведенных данных по электропроводности первольфраматов натрия видно, что последние не подчиняются правилу Оствальда, так как Δ для них оказывается даже меньше 10, именно:

$$\Delta\, Na_2WO_8 = \mu_{1024} - \mu_{32} = 3{,}15 \text{ и } \Delta\, Na_2WO_6 = \mu_{1024} - \mu_{32} = 8{,}61.$$

Иначе говоря, молярная электропроводность перекисных соединений мало зависит от разбавления. Отсюда или нужно принять, что первольфраматы диссоциированы на два иона, что мало вероятно уже на основании высокого абсолютного значения электропроводности, или наблюдаемое неподчинение считать следствием особой структуры перекисей и связанного с этим наличия сложного равновесия в растворе перекисного вещества.

Количественное истолкование результатов с тремя промежуточными продуктами

Полученные результаты позволили объяснить ход кинетических кривых, довольно сложных процессов и дали впервые экспериментальный материал для установления закономерности при образовании в системе нескольких активных и малоактивных промежуточных соединений.

Катализ H_2O_2 под влиянием Na_2WO_4 идеально обратим [3]; иначе говоря, образование пероксидов совершается мгновенно и обратимо. Это заключение следует из независимости скорости катализа от начальной концентрации субстрата и от его повторного действия.

Процесс образования пероксидов идет согласно химическим уравнениям:

$$Na_2WO_4 + 2H_2O_2 \rightleftarrows Na_2WO_6 + 2H_2O$$

активного промежуточного продукта,

$$Na_2WO_4 + 3H_2O \rightleftarrows Na_2WO_7 + 3H_2O$$

оактивного промежуточного вещества,

$$Na_2WO_4 + 4H_2O_2 \rightleftarrows Na_2WO_8 + 4H_2O$$

ивного промежуточного соединения.

Отсюда вытекает уравнение для трех промежуточных продуктов [3]:

$$\frac{v}{f} = \frac{k_2K_2c^2 + k_3K_3c^3 + k_4K_4c^4}{1 + K_2c^2 + K_2c^3 + K_4c^4},$$

v, f, c, k, K — соответственно скорость катализа, концентрация катаатора, концентрация субстрата, константа распада промежуточного цинения и константа его равновесия.

Из выведенного уравнения следует, что кривая в координатах v, c жет иметь максимум и минимум. Это возможно при двух вещественно личных положительных корнях c_1 и c_2 производной $\frac{dv}{dc}$. Если $c_2 > c_1$, первый корень соответствует максимуму вследствие того, что при 0 и $v = 0$, но при $c > 0$, v возврастает и дает максимум c_1, затем ень c_2 отвечает минимуму, но после минимума кривая опять возрастает ет (граничный) максимум. Отсюда следует, что задача решена. Кривые, ученные в результате математического решения, имеют те же характные точки максимума и минимума, какие наблюдаются на эксперименьной кинетической кривой.

Константы равновесия и константы распада для промежуточных протов Na_2WO_6 и Na_2WO_8, т. е. константы уравнения при c^2 и c^4 опредеы независимыми методами, аналогично тому, как были определены первольфраматов калия: иначе говоря, константы равновесия перидов определены новым методом, основанным на законе распределения, онстанты распада их найдены из тангенса наклона кривых разложения эксидов к оси абсцисс с учетом степени гидролиза их с образованием бодной H_2O_2. Получены следующие значения констант:

$= 0{,}134$ и $k_4 = 0{,}09$ при 25°C, $K_2 = 3{,}27 \cdot 10^4$ и $K_4 = 3{,}68 \cdot 10^7$ при 0°C.

ставив значение констант в кинетическое уравнение для трех промеочных продуктов, получим:

$$\frac{v}{f} = \frac{4{,}38 \cdot 10^3c^2 + k_3K_3c^3 + 3{,}31 \cdot 10^6c^4}{1 + 3{,}27 \cdot 10^4c^2 + K_3c^3 + 3{,}68 \cdot 10^7c^4}.$$

Вычисления показали, что независимо от значения константы равноия K_3 минимум кривой в координатах v, c возможен лишь при условии: $> k_3 < k_4$. Отсюда следует одно из важнейших положений, а именно: нимум кинетической кривой обусловлен образованием малоактивного омежуточного продукта, а максимумы связаны с возникновением более ивных промежуточных веществ, как это доказано непосредственно делением предполагаемых промежуточных соединений в чистом виде действительно различных по своей активности. Константа равновесия определяет положение минимума.

Выводы

Установлено, что распад первольфрамата натрия в условно нейтраль- и щелочной среде идет по уравнению 1-го порядка независимо от темратуры. Между тем, в кислой среде распад их при достаточной конценции ионов водорода следует уравнению 2-го порядка. Путем непо-

средственного извлечения эфиром свободной H_2O_2 из раствора перокс и последующим ее титрованием $KMnO_4$ доказано, что переход реак ко 2-му порядку обусловлен увеличением количества свободной H_2 в кислой среде.

Катализ H_2O_2 под влиянием катализатора Na_2WO_4 идеально обра и очень сложен; кривые в координатах v, c, независимо от температу имеют максимум-минимум-максимум и соответствуют нулевому поряд Сделано предположение о последовательном образовании трех промеж точных продуктов различной активности, состава и с различными к стантами равновесия, причем два максимума связаны с возникновен двух более активных промежуточных продуктов, а один минимум — с об зованием менее активного продукта.

Проверкой правильности этого важнейшего положения служат с дующие факты:

а) Выделение $Na_2WO_8 \cdot 2H_2O$ при относительно большой концентра H_2O_2 и измерение его констант распада, температурного коэффицие и энергии активации, согласующихся с данными катализа, показыва что этот пероксид является действительно активным промежуточн продуктом, определяющим максимум кривой, более далекий от нача координат.

б) Предсказание и последующее выделение при относительно мал концентрации H_2O_2 нового бесцветного активного промежуточного п дукта состава $Na_2WO_6 \cdot 2H_2O$, определяющего максимум, более близк к началу координат; причем константы этого пероксида также впол согласуются с данными кинетики катализа.

в) После определения независимыми методами констант распада константа равновесия пероксидов Na_2WO_6, Na_2WO_8 и подстановки значений в кинетическое уравнение, выведенное для трех промежуто ных соединений, данные кинетики будут описываться лишь при услови что 3-й промежуточный продукт менее активен и имеет состав, отвечающ известному пероксиду $Na_2WO_7 \cdot H_2O$.

В истолковании очень сложного случая катализа с тремя промежуто ными продуктами заключается главный итог исследования.

Установлены свойства желтого и вновь полученного первольфрамат натрия, в частности определены их константы равновесия в раствор

Подробное исследование электропроводности первольфраматов пок зало, что пероксиды в растворе имеют большую электропроводность и подчиняются правилу Оствальда.

Поступила
12.XII.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов, Журн. физ. хим., 4, 275, 1933.
2. Л. В. Писаржевский, Избранные труды, 1936.
3. Г. А. Богданов, Журн. физ. хим. 21, 53, 1947.,

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ.

III. КИНЕТИКА РАСПАДА K_3CrO_8 И НОВЫЕ ПЕРХРОМАТЫ

Г. А. Богданов

Методика получения K_3CrO_8

Перхромат калия K_3CrO_8 получался следующим методом [1]. К 10 мл 40% H_2O_2 ıбавлялось 50 мл H_2O, затем прибавлялись охлажденными до —9° С 5 мл 40% H_2O_2 › мл 50% KOH. Раствору давали затвердеть в густую кашицу при помешивании, ıаждая смесью льда и соли. После этого прибавляли 5 г тонко истертого K_2CrO_4 колбу оставляли стоять в охладительной смеси. Через 2—3 часа выпавшие крас- е кристаллы тщательно отсасывались и промывались последовательно ледяной во- ı, охлажденными спиртом и эфиром.

Предварительные опыты

Установлено, что растворимость перхромата калия в воде не велика, приблизи- льно около 0,32 г на 100 мл воды при комнатной температуре, и скорость растворения носительно мала. Установить точно рас- оримость трудно из-за разложения пер- омата в водном растворе. Коэффициент ıтворимости увеличивается с ростом тем- ратуры. Установлено, что перхромат ка- я в нейтральном или в кислом растворе спадается с выделением O_2, а в щелочной еде он разлагается очень медленно, и чем лочнее среда, тем устойчивость перхро- ıта увеличивается.

Распад перхромата в нейтральном ра- воре идет до хромата, а в кислом хром в висимости от концентрации ионов водорода останавливается частично или полностью трехвалентного состояния. Кинетика спада K_3CrO_8 определялась газометриче- ıим методом по количеству выделивше- ося O_2.

Предварительные данные показали, что нейтральном растворе K_3CrO_8 разла- ıется приблизительно по уравнению 1-го орядка. Кривая *1*, представленная на рис. . получена в нейтральной среде; кривая того же рисунка показывает ход распада $_3CrO_8$ в кислой среде. Опыты проведены ри 25° С и навеске K_3CrO_8, равной 0,33 г, аствореннoй в 600 мл воды. Концентрация ерной кислоты для кривой *2* соответствует ,005 *N*.

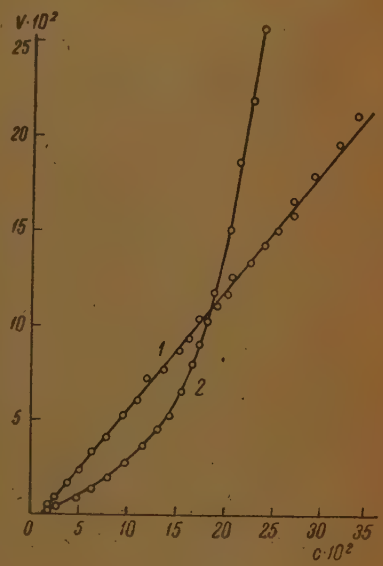


Рис. 1

Константа скорости реакции 1-го по- ядка, вычисленная для нейтральной среды рафическим методом из тангенса угла на- лона прямой в координатах v—c, имеет постоянное значение, равное 0,265.

На рис. 1, как и на всех последующих, по оси абсцисс отложена наличная концен- рация K_3CrO_8, перечисленная в г-экв. H_2O_2 на литр, если бы навеска пероксида была аствореня в 24 мл реакционной смеси, как это делалось в предыдущих моих сообще- ниях; по оси ординат отложена скорость разложения K_2CrO_8, выраженная в г-экв. H_2O_2 л/мин.

Распад перхромата в кислой среде идет по уравнению 2-го порядка; рассчита константа скорости 2-го порядка по уравнению $v = kc^2$ из данных опытов, отвечаю кривой *2* рис. 1, сохраняет приблизительно постоянную величину, равную 1,10.

Второй порядок в кислой среде обусловливается, как непосредственно прям опытами, было доказано с первольфраматами расщеплением ионами водорода п сида с образованием свободной перекиси водорода, которая последующим реаг ванием с соединениями хрома приводит к бимолекулярной реакции.

Влияние разбавления на кинетику распада K_3CrO_8

На рис. 2 кинетические кривые получены в нейтральной среде при т пературе 35° С и навеске пероксида 0,33 г для каждой кривой. Коли

Рис. 2

ство растворителя изменялось 7 до 100 мл, для кривых *1*, *2*, *4*, *5* объем воды равнялся соотв ственно 7, 10, 25, 50, 100 мл.

Как видно из рисунка, разба ление реакционной смеси оче резко влияет на порядок реакц и на абсолютное значение скор сти распада пероксида. При ра творении пероксида в 100 мл во последний был полностью раств рен, и реакционная смесь пре ставляет гомогенную фазу, пол ченная кривая *5* этого опыта с ответствует уравнению 1-го п рядка.

По мере уменьшения реакцио ного объема абсолютное значени скорости распада K_3CrO_8 умен шается, и кинетический ход пр цесса становится сложнее: крива *3* близка к реакции 2-го порядка а кривая *2* приближается к реак ции 3-го порядка. При реакцион ном объеме 25, 10, 7 мл перхрома навески 0,33 г растворяется неполностью. Особенно большой осадок не растворившегося пероксида был при реакционном объеме 10 и 7 мл в этих опытах осадок оставался до самого конца, и уже при коли честве оставшегося пероксида в осадке около 0,1 г скорость реакци становилась исчезающе малой. В опыте 1, отвечающем кривой *1*, скорост распада резко замедляется и реакция переходит почти к нулевому порядку.

Из полученных экспериментальных данных явствует, что изменение порядка реакции и ее скорости обусловлены, в первую очередь, переходом от гетерогенной к гомогенной среде; доказано, что распад пероксида идет в растворе, а твердая фаза если разлагается, то весьма незначительно; следовательно, чем меньше растворилось пероксида, тем меньше скорость его распада. Поэтому с уменьшением количества растворителя скорость реакции уменьшается.

В гомогенной среде при полном растворении пероксида распад его подчиняется уравнению 1-го порядка. При неполном растворении перхромата имеет место распад его в растворе и непрерывный переход K_3CrO_8 из осадка в раствор; иначе говоря, в данном случае существует гетерогенное равновесие:

$$\underset{\text{в осадке}}{K_3CrO_8} \rightleftarrows \underset{\text{в растворе}}{K_3CrO_8} \rightarrow \text{гомогенный распад.}$$

ли бы скорость растворения перхромата была велика, вследствие указанное равновесие устанавливалось бы достаточно быстро, то нтрация пероксида в растворе была бы постоянная и имел бы место вой порядок реакции. Однако скорость растворения перхромата, оказали предварительные опыты, мала, а скорость распада K_3CrO_8 ка; следовательно, равновесие между твердым осадком и раствором авливается медленно. Поэтому нулевой порядок наблюдается только достаточно большом количестве твердой фазы, т. е. при малом коли- е растворителя; в этом случае $c_{K_3CrO_8}$ в растворе постоянна, следо- ьно $v = kc_{K_3CrO_8} = \text{const}$.

Влияние температуры на скорость реакции

лияние температуры на кинетику распада K_3CrO_8 лучше всего иллю- ируется экспериментальными данными, представленными на рис. 3. еденные кривые получены при разных температурах, отличаю- я друг от друга на 10° С. Опыты проведены в нейтральной среде, ционный объем 100 мл, навеска ксида равнялась 0,33 г. Кривые *3*, *4* получены при температу- соответственно равных 15, 25, 35, С. При рассмотрении этих кривых щает на себя внимание их сходство ивыми, полученными при исследо- и влияния разбавления на ско- ь распада K_3CrO_8. Уменьшение ературы, подобное тому как и ьшение разбавления, влечет за со- все большее и большее уклонение ых от уравнения 1-го порядка, ха- ерное для относительно высоких ператур. Иначе говоря, понижение ературы и уменьшение количества ворителя сказываются в одном и же направлении.

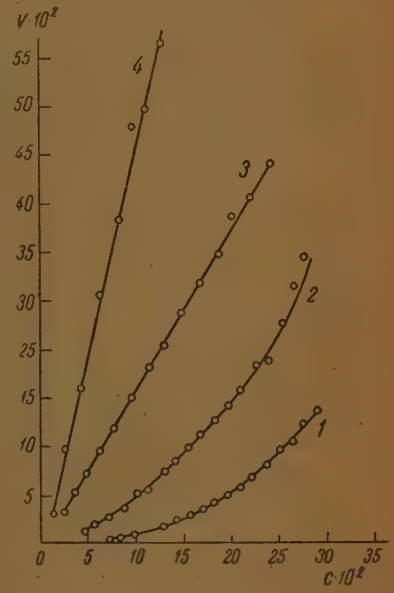


Рис. 3

Объяснение отмеченного сходства, идимому, следует искать в одной и же причине. Установлено, что коэф- иент растворимости перхромата ьшается при понижении темпера- ы. При температуре 45° С пероксид ностью растворяется, и его распад ует уравнению 1-го порядка, но 15° С перхромат растворяется частично, вследствие чего наблюдается е сложный ход процесса. Таким образом изменение кинетического хода ых имеет одной из причин, кроме всего прочего — появление гете- нной фазы.

Для определения температурного коэффициента распада K_3CrO_8 были авлены специальные опыты при большом разбавлении, равном мл. Результаты этих опытов приведены на рис. 4. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* чают температурам, соответственно равным 15, 25, 35, 45° С. Кривые *3*, полученные при 25 и 35° С, представляют прямые линии, отвечаю- уравнению 1-го порядка. Следовательно, между 25 и 35° С возможно новить температурный коэффициент, который оказался равным при- зительно 2,1. На рис. 3 видно, что скорость реакции при повышении ературы на 10° С увеличивается больше чем в 2,1 раза; это обстоя- ство объясняется увеличением растворимости перхромата с ростом ературы. Энергия активации реакции распада K_3CrO_8 равна 13,6 ккал.

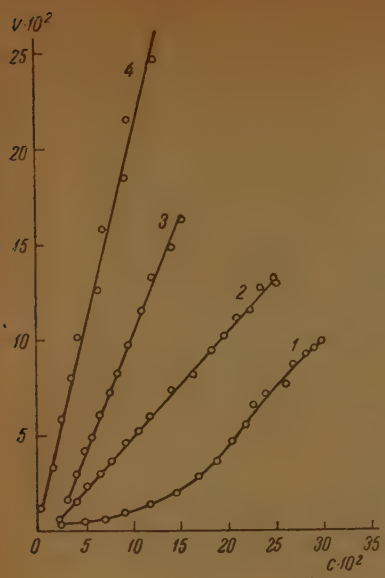


Рис. 4

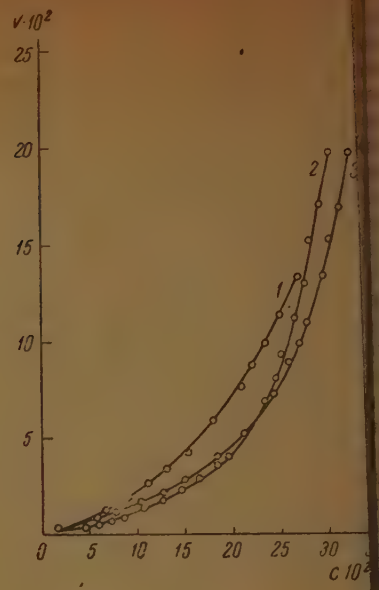


Рис. 5

Зависимость скорости распада K_3CrO_8 от концентрации ионов H

Результаты влияния концентрации кислоты на кинетику расп K_3CrO_8 представлены на рис. 5. Все опыты проведены при 25° С и нав пероксида 0,33 г, растворенной в 600 мл реакционной смеси. Кри *1*, *2*, *3* отвечают концентрации серной кислоты, соответственно ра 0,001; 0,005; 0,033 *N*. Как видно, концентрация кислоты изменял в 33 раза; между тем, все полученные кривые имеют одинаковый хар тер и очень мало отличаются по абсолютному значению друг от др

Кинетические кривые отвечают реакции 2-го порядка. Конста скорости реакции 2-го порядка для кривой, отвечающей $c_{H_2SO_4} = 0{,}005$ равна приблизительно 1,10.

В нейтральной среде зависимость скорости распада перхромата его наличной концентрации выражается прямой линией, отсекаю на оси абсцисс незначительный отрезок. В сильно щелочной среде пря проходит почти через начало координат. Наличие отрезка в нейтраль среде и его отсутствие при относительно большой концентрации щел можно объяснить гидролизом перхромата с образованием свободной H_2 KOH и K_2CrO_4; в сильно щелочной среде гидролиз подавляется и кине ческая кривая проходит почти через начало координат.

Второй порядок реакции в кислой среде обусловливается, как бы доказано прямыми опытами, образованием значительного количес свободной перекиси водорода при взаимодействии пероксида с кислот Образовавшаяся перекись водорода реагирует с соединениями хрома уравнению 2-го порядка.

Сопоставление кинетики катализа H_2O_2 хроматами с кинетикой распада K_3CrO_8

Каталитическое разложение H_2O_2 хроматами подробно исследова [2, 3]. Исходя из аналогии фиолетово-красной окраски реакционной смес содержащей H_2O_2 + хромат калия и раствора перхромата K_3Cr

[. Шпитальский [2] сделал предположение, что K_3CrO_8 соответ-
но в кислой среде H_3CrO_8 образуется в качестве активного проме-
чного продукта при катализе H_2O_2 хроматами. Если бы указанное
ложение было правильно, то должна бы иметь место в какой-то
ени аналогия между кинетикой
ада K_3CrO_8 и катализом H_2O_2
атами.

а рис. 6 кривая *1* отвечает ката-
H_2O_2 хроматом калия в кислой
е при $c_{H_2SO_4} = 0{,}0025$ N,
$= 0{,}35\ N$, хромат калия концен-
ии 0,0022 M, температура реак-
ной смеси 25°C; кривая *2* соответ-
эт распаду K_3CrO_8 в одних и тех
словиях кислотности и темпера-
ы с катализом перекиси водорода.
ду тем, на рис. 6 ясно видно,
между кинетикой распада K_3CrO_8
нетикой катализа H_2O_2 хрома-
ы нет ничего общего. Относитель-
ольшая устойчивость перхромата
rO_8 и условия его выделения
ке внушают мысль о малой вероят-
и его возникновения в качестве
вного промежуточного продукта
катализе перекиси водорода.
ученный результат весьма суще-
ен, так как отсюда явствует,
при катализе H_2O_2 хроматами
зуется какой-то другой проме-
очный продукт, окрашенный в фиолетово-красный цвет. То обстоя-
ство, что незначительная концентрация хромата $3 \cdot 10^{-5}$ M вызывает
ительное каталитическое действие H_2O_2, позволяет полагать, что
твительный промежуточный продукт является веществом мало устой-
м, имеющим большую константу распада.

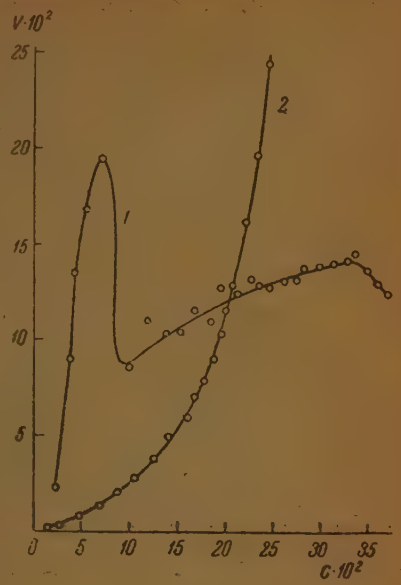


Рис. 6

Сделанное предположение находит себе подтверждение в количествен-
трактовке наблюдаемых соотношений:

$$v = \frac{kKfc}{1 + Kc},$$

v, f, c, k, K — скорость катализа, концентрация катализа-
, концентрация субстрата, константа распада промежуточного
ства и константа его равновесия.

Если $Kc \ll 1$, то $v = kKfc$, обозначим $kK = k'$, тогда $v = k'fc$.
Применимость выражения $v = kfc$ для катализа H_2O_2 хроматами опре-
ется постоянством константы k', а также наблюдаемой прямой пропор-
иональностью между концентрацией катализатора f и скоростью ката-
а v; оба эти условия хорошо соблюдаются на экспериментальных дан-
[2]. Следовательно, если при очень малой концентрации катализа-
имеет место вполне измеримая скорость катализа, как это следует
анных опыта, то константа, k', указывающая на неустойчивость про-
уточного продукта, может быть велика; ведь величины k' и f связаны
атной зависимостью согласно уравнению:

$$k' = \frac{v}{fc}.$$

Температурный коэффициент разложения H_2O_2 хроматами небольшой;
ме говоря, температура не очень значительно влияет на устойчивость

промежуточного комплекса, и нужно сильное охлаждение для того, чт промежуточный продукт стал относительно устойчивым.

Большая константа распада промежуточного вещества и низкий пературный коэффициент катализа H_2O_2 хроматами приводят к убе нию, что выделение активного промежуточного продукта возможно достаточно низкой температуре. Сложность кинетических кривых к лиза H_2O_2 хроматами (рис. 6, кривая *1*) с максимумами явно указы на образование нескольких промежуточных продуктов, обладающих личной степенью устойчивости.

Эти суждения получили прочную опору в том факте, что удалось решить главную цель исследования — выделить в чистом виде при оч низкой температуре предполагаемые новые перекисные соединения хр различной устойчивости, не описанные до сих пор в литературе, и самым удалось непосредственно доказать наблюдаемую очень слож кинетическую картину.

Новые перхроматы

10 мл 60% H_2O_2 охлаждается сухим льдом до температуры несколько выше те ратуры замерзания перекиси. К охлажденной перекиси водорода осторожно по ка прибавляется около 5—8 мл насыщенного раствора K_2CrO_4 при очень энергичном ремешивании. Прибавление K_2CrO_4 больше указанного или отсутствие перемешива приводит к бурной реакции, заканчивающейся сильным разогреванием и взры Раствор H_2O_2 после прибавления K_2CrO_4 тотчас же окрашивается в интенсивно летовый цвет. Смесь остается стоять при температуре сухого льда 10—15 мин., з к ней прибавляется охлажденный до —65° С чистый этиловый спирт в колич около 100—150 мл; после этого смесь выдерживается в течение 4—6 час. при темпера сухого льда. Из раствора выпадают темные красно-фиолетовые кристаллы. В количественный. Раствор декантируется, а осадок промывается несколько раз по довательно спиртом и эфиром, предварительно охлажденных сухим льдом. Криста высушиваются фильтровальной бумагой при температуре сухого льда. Получен перхромат подвергается анализу и дальнейшему исследованию. Некоторое колич пероксида без взвешивания около 0,1500—0,3000 г помещается в стеклянную тугоп кую пробирку диаметром приблизительно 0,6 см и длиной 12—15 см. Пробирка бы соединяется с газовой бюреткой и продукт подвергается разложению вначале при н натной температуре, затем при нагревании до появления желтого цвета, харак ного для K_2CrO_4. Выделившееся количество O_2, выраженное в молях, рассчитыва на количество молей сухого остатка K_2CrO_4, полученного после распада перокси

В табл. 1 приведены отношения числа молей перекисного O_2 к 1 молю K_2C данные получены при анализе перхромата калия.

Отношение числа молей $K_2CrO_4 : O_2$
1 : 2,94
1 : 3,10
1 : 3,15
1 : 3,00
Среднее 1 : 3,05

Результаты анализа приводят к формуле $K_2CrO_{10} \cdot nH_2O$.

Полученный перхромат темнофиолетового цвета, кристаллический и очень устойчивый на воздухе и в воде; вследствие его неустойчивости определение кристал зационной воды в нем весьма затруднено. В воде K_2CrO_{10} легко растворяется и оч энергично в ней распадается с выделением O_2 и образованием K_2CrO_4. Водный раст K_2CrO_{10} имеет ярко красно-фиолетовый цвет. Во влажном, а также и в очень сухом в дуxe $K_2CrO_{10} \cdot nH_2O$, распадаясь, сильно расплывается, что заставляет думать о личии в нем кристаллизационной перекиси водорода*. При нагревании $K_2CrO_{10} \cdot nH$ распадается со взрывом. При комнатной температуре он на воздухе в течение неско к ф х минут разлагается с выделением O_2, переходя в новый красный перхромат, от си тельно устойчивый при обычных комнатных условиях.

Анализ второго красного перхромата калия приводит к формуле K_2CrO_6. Перх мат состава K_2CrO_6 мелкокристаллический, вполне устойчив при комнатной темпе

* Например, возможно, $K_2CrO_8 \cdot 2H_2O_2$.

, при нагревании выше 100° С распадается со взрывом на O_2 и K_2CrO_4, растворим де. Водный раствор K_2CrO_6 имеет красно-фиолетовый цвет. В воде K_2CrO_6 распа- ся с выделением O_2. Однако K_2CrO_6 значительно медленнее распадается по срав- ю с K_2CrO_{10}.

Перхромат K_2CrO_6 получается из K_2CrO_{10}. Для этого последний, полученный по описанному методу, рассыпается по часовому стеклу и непрерывно промывается лютным эфиром. Перхромат K_2CrO_{10} полностью разлагается и получается перхро- K_2CrO_6. Промывание абсолютным эфиром необходимо, повидимому, для удаления , выделяющейся при разложении богатого кислородом пероксида; если воду не ить промыванием эфиром, то она будет частично или полностью разлагать K_2CrO_6 O_2 и K_2CrO_4; для того чтобы избежать бурного разложения K_2CrO_{10} и связанного им разогревания и образования K_2CrO_4, эфир нужно предварительно охладить. Заслуживает особого интереса перхромат K_2CrO_{10}, как содержащий в своем аве много активных атомов кислорода.

С точки зрения развиваемых представлений об образовании нескольпромежуточных соединений различной лабильности и состава можно яснить довольно сложный кинетический ход катализа H_2O_2 хрома- и.

Е. И. Шпитальский [2], изучивший кинетику катализа H_2O_2 хрома- и, относительно полученных им очень сложных кинетических кривых, ал следующее:

«Что касается характера этой функции, то выведенное мною простей- дифференциальное уравнение при формальном задании, чтобы вели- а скорости реакции при постоянной концентрации хромовой кислоты ходила при вполне определенных пунктах концентрации перекиси орода через минимум, затем через точку перегиба и, наконец, через симум:

$$v = k\left[\frac{c^3}{6} - \frac{nc^2}{2} + m\left(n - \frac{m}{2}\right)c\right]$$

оказалось пригодным для выражения описанных выше кривых, так , очевидно, положенные в основание этого уравнения задания не удо- творяют еще всем действительным условиям течения реакции. Надеюсь дальнейшем исследовании как хромовой кислоты, так и других ана- ичных ей катализаторов притти к тем или другим определенным выво- относительно лежащих в основе их каталитического действия общих ономерностей, я считаю необходимым отложить до того времени детель- й анализ описанных выше кривых, так как обсуждение в данном частном чае имеющихся более или менее гипотетических предположений было , я думаю, несколько преждевременным».

Если сравнить кинетику катализа H_2O_2 хроматами с кинетикой рас- а H_2O_2 под влиянием Na_2WO_4 [4], то при внимательном рассмотрении етических кривых можно видеть сходство обоих процессов. Это сход- о имеет в своей основе одну и ту же причину. Кривые скорости в обоих чаях в начале координат имеют максимум, затем минимум, после кото- о кривые опять возрастают, и при больших концентрациях реагирую- го вещества они идут параллельно оси абсцисс. Разница этих процес- состоит в том, что при катализе H_2O_2 хроматами максимум очень зок к началу координат и довольно резко выражен; наконец, после нимума рост кривой скорости также несколько отличен. Отмеченная зница легко объясняется различной устойчивостью и неодинаковыми стантами равновесия образования промежуточных соединений и не- инаковым их составом.

На основании установленной аналогии весь кинетический ход ката- за перекиси водорода хроматами объясняется образованием трех про- жуточных соединений различной лабильности, неодинакового состава разными константами сродства катализатора к субстрату.

Правильность этого предположения прочно основывается на том факте, мне удалось, как указывалось, действительно выделить новые пер-

хроматы различной устойчивости и состава. Если написать уравне
констант равновесия образования промежуточных соединений в соот
ствии с законом действующих масс, затем определить из них концентра
промежуточных продуктов и подставить их в выражение скорости
трех промежуточных соединениях, то получим уравнение, имеющее

$$v = f\frac{k_1K_1c + k_2K_2c^2 + k_3K_3c^6}{1 + K_1c + K_2c^2 + K_3c^6},$$

где v, f, c, k, K — скорость катализа, концентрация катализатора, кон
трация субстрата, константа распада промежуточного соединения и к
станта его равновесия.

Исследование выведенного уравнения показывает полное его соот
ствие с экспериментальными данными. В самом деле, при большой c с
рость реакции определяется значением произведения $v = fk_3$, что оз
чает наличие реакции нулевого порядка, в то время как при c малом бу
иметь $v = fk_1K_1c$, т. е. падение скорости по концентрации субстрата. П
этом скорость реакции остается прямо пропорциональной концентра
катализатора. Между этими предельными значениями c из выведени
уравнения следует максимум и минимум при двух вещественных по
жительных корнях.

Для количественной проверки выведенного уравнения и доказате
ства его применимости к кинетическим данным, полученным при катал
H_2O_2 хроматами, были вычислены константы уравнения. Оказалось,
при $K_1 = 7{,}5\cdot10^2$; $K_2 = 6\cdot10^4$; $K_3 = 1{,}5\cdot10^8$; $k_1 = 10$; $k_2 = 0{,}2$; $k_3 =$
т. е. когда

$$\frac{v}{f} = \frac{7{,}5\cdot10^3c + 1{,}2\cdot10^4c^2 + 1{,}2\cdot10^9c^6}{1 + 7{,}5\cdot10^2c + 6\cdot10^4c^2 + 1{,}5\cdot10^8c^6},$$

кривая, вычисленная по этому уравнению, имеет одинаковый характ
с опытными кривыми, отвечающими катализу H_2O_2 хроматом калия [2,

Концентрация ионов водорода влияет на константы равновесия и
константы распада промежуточных продуктов. Это обстоятельство с
зывается в той или иной степени на характере кинетической крив
в частности, увеличение концентрации кислоты смещает максимум и ми
мум в сторону больших концентраций субстрата [2, 3]. Однако при люб
условиях получается максимум-минимум-максимум, когда $k_1 > k_2 < k$

Следует особенно подчеркнуть, что не только количественная сторо
но факты непосредственного выделения промежуточных соединений в ч
стом виде различной активности и состава, предсказанных на основе да
ных кинетического анализа, являются наиболее несомненным доказ
тельством правильности исходных положений и выводов.

Основной итог исследования заключается в том, что оказалось во
можным истолковать не только качественно, но и количественно цел
ряд случаев гомогенного катализа при помощи представления об образ
вании в системе нескольких промежуточных продуктов, различных ко
стант распада, при этом нашли свои приложения вытекающие из эт
представлений закономерности как установленные вновь, так и ран
известные, для случаев образования одного, двух, трех промежуточн
продуктов различной активности и состава; удалось также выделить и и
следовать новые перекиси, существование которых предсказывалось
основе данных кинетического анализа.

В работе дан общий метод анализа кинетических кривых, позволяющ
судить о числе образующихся в системе промежуточных продуктов,
их устойчивости, поведении, скорости возникновения и даже о состав
предполагаемые промежуточные соединения выделены в чистом виде
установлены их свойства, в частности определены константы распа
и константы равновесия их в растворе независимо от катализа.

Предлагаемое исследование, кроме того, представляет самостоятель- интерес для учения о перекисных соединениях, главным образом, тороны их кинетических свойств. На основании полученного экспе- ентального материала получили объяснение самые разнообразные ы кривых процессов; целые и дробные порядки, максимумы, минимумы, ломы кривых становятся понятными с точки зрения представления об зовании различной активности и свойств промежуточных соединений. Ведь если в реакциях промежуточные вещества по своей неустойчиво- или малой концентрации в большинстве случаев не могут быть выде- ы в свободном состоянии, то об их возникновении, поведении, о их честве и даже о составе можно судить по характеру кривых и по об- у ходу с достаточно обоснованными экспериментально процессами. Из сопоставления кривых катализа H_2O_2 с кривыми, полученными А. Шиловым [4] на самых разнообразных процессах, аналогия их новится очевидной. Это сходство, без сомнения, лежащее в основах анизма, еще было указано Е. И. Орловым [5].

Следует особенно подчеркнуть давно известную аналогию между ката- ом H_2O_2 и действием ферментов (энзимов). Основываясь на этой ана- ии, многие исследователи, занимающиеся ферментативными реак- ми с целью выяснения их механизма, одновременно изучали катали- ческий распад H_2O_2 как процесс, наиболее удобный для исследования. С другой стороны, работы по ферментативным реакциям послужили создания и развития теории каталитических, главным образом, гомо- ных и микрогетерогенных процессов, протекающих в растворе.

Можно привести сотни ферментативных реакций, которые могут быть ясены с точки зрения образования одного, двух, трех промежуточных динений энзим-субстрат, с полной вероятностью применимости пред- вления о моментальном образовании промежуточных комплексов в од- случаях и медленном их формировании в других [6].

Сходная картина имеет место в довольно интересной реакции, подро- но исследованной С. А. Балезиным [7], идущей через возникновение кольких промежуточных продуктов при образовании сахаров из фор- льдегида.

Приведенными примерами далеко не исчерпывается общность кине- ки процесса, в этом заключается главный интерес данного исследова- и отсюда вытекает его связь с различными явлениями и общими зада- ми **химической кинетики.**

Выводы

1. Изучена газометрически кинетика распада K_3CrO_8 в различных новиях pH, температуры и разбавления. Разложение K_3CrO_8 в щелоч- й и нейтральной среде идет по уравнению 1-го порядка, а в кислой среде — уравнению 2-го порядка; в кислой области скорость распада его мало висит от концентрации ионов H^+. Энергия активации равна 13,6 ккал.

2. На основании данных кинетического анализа распада K_3CrO_8 катализа H_2O_2 хроматом калия сделано предположение, что промежу- ными продуктами последнего являются некоторые новые перекисные динения.

При ближайшем рассматривании кинетических кривых катализа H_2O_2 оматом калия можно видеть их сходство с кинетикой катализа H_2O_2 влиянием Na_2WO_4, но для последнего непосредственно доказано по- довательное возникновение трех промежуточных продуктов: актив- го — малоактивного — активного [8]; при этом данные кинетики в обоих учаях количественно описываются кинетическим уравнением для трех омежуточных продуктов.

3. Попеки предполагаемых соединений привели к открытию новых рекисей, не описанных до сих пор в литературе: очень активного, бога-

того кислородом перхромата и менее активного перхромата. Подроб разработана методика их получения и установлен их состав.

Этим самым непосредственно доказывается правильность исходн положений.

4. Выявлена связь различных явлений с объектом представляем исследования и полная возможность их истолкования с точки зрен развиваемых представлений об образовании в системе нескольких про жуточных продуктов различных констант распада.

Поступила
12.XII.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1936, стр. 87.
2. Е. И. Шпитальский, ЖРФХО, ч. х., XLII, 1085, 1910.
3. Н. И. Кобозев и Э. Е. Гольбрайх, **14**, 1550, 1940.
4. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905.
5. Е. И. Орлов, Исследование в области кинетики химических реакций и катали стр. 228, 1913.
6. Холден, Энзимы, 1934, там же дана многочисленная литература.
7. С. А. Балезин, Уч. зап. Моск. гос. педаг. ин-та им. В. И. Ленина, **39**, 194
8. Г. А. Богданов, Журн. физ. хим., **25**, 49, 1951.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1,5-ДИХЛОРНАФТАЛИНА

Л. И. Китайгородский и С. С. Кабалкина

Элементарная ячейка и пространственная группа

Кристаллы 1,5-дихлорнафталина* ($C_{10}H_6Cl_2$) принадлежат к

оклинной сингонии; они имеют форму очень тонких пластинок, длин- ребро которых совпадает с осью b. Присутствуют грани (100), (010),).

По внешнему виду кристаллы 1,5-дихлорнафталина трудно отличить кристаллов 1,5-дихлорантрацена. Внешнее сходство имеет своим источ- ом полную аналогию кристаллических структур обоих веществ.

Размеры элементарной ячейки для 1,5-дихлорнафталина (направле- осей в кристалле те же, что и в кристалле 1,5-дихлорантрацена):

$$a = 15{,}00 \pm 0{,}1\ \text{Å};\ b = 4{,}10 \pm 0{,}02\ \text{Å};\ c = 14{,}2 \pm 0{,}2\ \text{Å};$$
$$\beta = 92°56' \pm 3'.$$

Число молекул в ячейке $z = 4$; рентгенографическая плотность $\rho =$ 1,49 г/см³ совпадает в пределах ошибок опыта с экспериментальной.

Размеры элементарной ячейки 1,5-дихлорантрацена:

$$a = 19{,}00\ \text{Å};\ b = 4{,}05\ \text{Å};\ c = 14{,}4\ \text{Å};\ \beta = 95°10'.$$

Из сравнения ячеек следует, что в обоих кристаллах молекулы распо- кены примерно одинаковым образом, так что длинная ось молекулы правлена по a.

Индицирование рентгенограмм качания методом обратной решетки вело опять-таки к пространственной группе C_{2h}^6 в установке $A2/a$. еются две возможности в размещении молекул, смотря по тому, в ка- м семействе центров симметрии находятся центры молекул.

Анализ структуры методом интенсивностей

Присутствие в молекуле атома хлора позволило определить структуру первом приближении при помощи F^2-ряда и построить ряд электронной отности, не прибегая к методу проб. Были построены F^2- и F-ряды для юекции ac и сечение F^2-ряда $P\left(\frac{a}{2}, Y, 0\right)$.

---

* Кристаллы 1,5-дихлорнафталина были получены сотрудниками ИОХ АН СССР Н. Блохиной и А. Х. Сибгатуллиным, за что приносим им благодарность.

Проекция F^2-ряда. Данными для построения ряда послуж результаты измерения интенсивностей рефлексов (hol) с учетом фак Лоренца; фактор поглощения не принимался во внимание. Ряд строи обычным образом при помощи штрипсов для $^1/_8$ сечения ячейки ac (сим рия группы C_{2h}^6). При таком построении сечение ac делилось на 48 частей.

При этом установлено, что всего имеется восемь максимумов, соот ствующих различным межатомным векторам C — C, Cl — C и Cl — Наиболее высокий максимум принадлежит межатомному расстоян Cl — Cl. Расшифровка остальных максимумов была произведена по построения F-ряда путем сопоставления координат максимумов ря F^2 и F.

Так как каждый из этих максимумов соответствует большому чи межатомных расстояний C — C и C — Cl, то уточнение их коорди не имеет смысла. Поэтому из F^2-ряда были определены только координа максимума, соответствующего расстоянию Cl — Cl.

Координаты этого максимума

$$x = 2{,}64 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad z = 2{,}81 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$

были определены методом интерполирования.

Для определения координат атома хлора были использованы те рассуждения, что и в случае 1,5-дихлорантрацена.

Как и в случае 1,5-дихлорантрацена, определение координат атома хлора бы сведено к решению вопроса, которому из 8 векторов соответствует максимум с ко динатами $x = 2{,}64$ Å; $z = 2{,}81$ Å. Пользуясь кристаллохимическими данными от сительно межатомных расстояний в молекуле 1,5-дихлорнафталина (C—C 1,40 C—Cl 1,70 Å; Cl — Cl — 6,66 Å) величиной $b = 4{,}10$ Å, мы получили для проекц вектора Cl — Cl в молекуле r_{xz} неравенство

$$5{,}74 \text{ Å} \leqslant |r_{xz}| \leqslant 6{,}66 \text{ Å}. \quad (1)$$

Далее, пользуясь формулой $r_{xz} = \sqrt{x_{\mathrm{Cl}}^2 + z_{\mathrm{Cl}}^2 \pm 2x_{\mathrm{Cl}} z_{\mathrm{Cl}} \cos\beta}$, где $x_{\mathrm{Cl}} z_{\mathrm{Cl}}$ координаты атома хлора (начало координат в центре молекулы), для каждого векто вычислили r_{xz} (предварительно приравнивая компоненты вектора величинам $x = 2{,}64$ Å и по $z = 2{,}81$ Å). Оказалось, что неравенство (1) справедливо в двух случая при которых максимуму с координатами $x = 2{,}64$ Å и $z = 2{,}81$ Å соответствуют межато ные векторы:

1) $2x + \frac{1}{2} = 2{,}64$ Å; $2z = 2{,}81$ Å; $x_{\mathrm{Cl}} = -2{,}43$ Å; $z_{\mathrm{Cl}} = 1{,}41$ Å; $r_{xz} = 5{,}76$ Å;

2) $2x + \frac{1}{2} = 2{,}64$ Å; $2z + \frac{1}{2} = 2{,}81$ Å; $x_{\mathrm{Cl}} = -2{,}43$ Å; $z_{\mathrm{Cl}} = -2{,}15$ Å; $r_{xz} = 6{,}32$ Å

Этому соответствуют две возможности в расположении молекул. Оба расположе ния представлены на рис. 1а и 1б.

При первом расположении длинная ось молекулы направлена по оси c, при второ расположении длинная ось молекулы направлена по оси a (составляет с ней угол 32°)

Выбор между двумя возможностями был произведен на основании: 1) геометриче ского анализа; 2) сравнения вычисленных и измеренных структурных амплитуд

Геометрический анализ полностью отвергает возможность первого расположени при данных размерах ячейки (молекулы не умещаются в ячейке). Результат этот бы подтвержден сравнением вычисленных и измеренных структурных амплитуд.

Расчет структурных амплитуд производился по формуле

$$F = 8 f_{\mathrm{Cl}} \cos 2\pi (hx_{\mathrm{Cl}} + ez_{\mathrm{Cl}}) + 8 \sum_i f_{\mathrm{C}} \cos 2\pi (hx_i + ez_i), \quad (2)$$

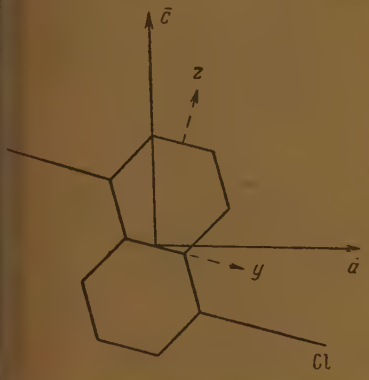
где x_i, z_i — координаты соответствующих атомов углерода.

Для сравнения с опытом мы пользовались f-кривыми для хлора и углерода умноженными на $e^{-4\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$.

Координаты атомов углерода для обоих случаев (рис. 1а и 1б) рассчитывались в предположении, что молекула 1,5-дихронафталина имеет правильную форму с меж атомными расстояниями C — C 1,40 Å и C — Cl 1,7 Å.

Необходимо отметить, что рассеяние хлора в обоих сравниваемых случаях одинако-
о абсолютной величине и различается лишь знаком. Поэтому о лучшем совпадении
атом можно судить не по сильным рефлексам, определяемым хлором, а по рефлексам
горых роль углерода велика. Лучшим аргументом в пользу второго расположения
ется то, что расчет погашенных рефлексов (рефлексы с нулевой интенсивностью)
чае второго расположения дает значения, равные или близкие нулю (при выборе
атомного фактора хлора температурной поправки $B = 4$ Å^{-2}), в то время как для
ого расположения большинство этих рефлексов вообще не может быть погашено
хлора и углерода в структурной амплитуде имеют одинаковый знак).

Таким образом при помощи геометрического анализа и анализа интен-
ностей доказано, что первое расположение, изображенное на рис. 1а,
зможно и что F^2-ряд дает единственное решение, удовлетворяющее
ту, ему соответствуют координаты хлора $x = 2{,}43$ Å; $z = 2{,}15$ Å.



1а. Первый вариант расположения молекулы 1,5-дихлорнафталина

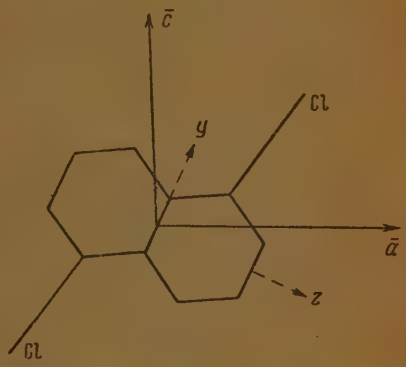


Рис. 1б. Второй вариант расположения молекулы 1,5-дихлорнафталина (совпадает с опытом)

Ряд электронной плотности. Для определения коор-
ат атомов углерода и уточнения структуры была построена проекция
яда на плоскость (010). Предварительно были рассчитаны знаки струк-
ных амплитуд для расположения, соответствующего рис. 1б.

При построении ряда ячейка делилась на 96×96 частей. Способ по-
ения такой же, как и для 1,5-дихлорантрацена. Для построения
вого ряда было взято 99 рефлексов, рефлексы 1206, 1208 и $\bar{8}010$ не были
ючены в ряд из-за неопределенности их знаков.

В полученной проекции ряда выявилось шесть максимумов: один,
ответствующий атому хлора, и пять — атомам углерода. Координаты
мов были рассчитаны методом интерполирования. Небольшие изме-
ия, внесенные первым рядом в значения атомных координат, привели
изменению знаков пяти рефлексов. На основании этого в ряд были
сены соответствующие исправления. Координаты, полученные из
рого ряда, оставили все знаки без изменения. Окончательный ряд
троен на основании 102 рефлексов, в ряд не были включены лишь
ыре слабых рефлекса.

Значения координат, полученных из ряда, приведены в табл. 1.

На рис. 2 изображена проекция молекулы 1,5-дихлорнафталина на
оскость xz, построенная на основании данных F-ряда. Вид этой
екции показывает, что молекула имеет неправильную форму. Если
екула была правильной, то проекция ее представляла бы собой
екцию двух правильных шестиугольников. Из рис. 2 следует, что
ученная при помощи ряда проекция бензольного ядра (второе ядро
тросимметрично первому) далека от проекции правильного шести-

угольника. Противоположные стороны шестиугольника, несмотря на б строгую параллельность, сильно различаются по длине.

Таблица 1

Координаты x, z атомов молекулы 1,5-дихлорнафталина, полученные из F-ряда

№ атома	x Å	z Å
C_1	1,62	0,58
C_2	2,12	—0,55
C_3	1,485	—1,74
C_4	0,30	—1,83
C_9	0,32	0,58
Cl	2,42	2,14

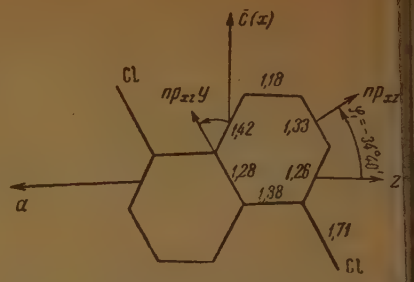


Рис. 2. Проекция молекулы 1,5-дихло нафталина, полученная из F-ряда (x — ортогональные проекции)

Так, стороны $C_1 - C_9$ и $C_4 - C_3$ различаются на 0,12 Å, стор $C_1 - C_2$, $C_{10} - C_4$ — на 0,16 Å. Эта разница выходит далеко за пред ошибок опыта (как будет показано ниже, ошибка в определении коорди при помощи ряда не превышает $\pm 0{,}03$ Å).

Таким образом уже рассмотрение рис. 2 указывает на то, что молек 1,5-дихлорнафталина имеет неправильную форму.

Вопрос о характере искажений, наблюдаемых в молекуле 1,5-дих нафталина, рассмотрен ниже после определения ориентировки.

Одномерное сечение F^2-ряда

Таким образом при помощи F-ряда были найдены координаты ато xz с точностью $\pm 0{,}03$ Å. Определение третьей координаты атомов п помощи двухмерных F-проекций на плоскости (100) и (001) оказал невозможным по причинам, уже упомянутым при описании структу 1,5-дихлорантрацена. Вследствие этого единственно возможным спо бом для определения третьей координаты является построение одном ного сечения F^2-ряда $P\,(^1/_2\,Y0)$.

Ряд $P(^1/_2 Y0)$ для 1,5-дихлорнафталина был построен по 176 рефлекс (hkl), полученным на рентгенограммах качания при вращении кристал вокруг осей a и b. Была также использована одна рентгенограмма, сн тая на камере КФОР при вращении кристалла вокруг оси b для перв слоевой линии. Интенсивность пятен оценивалась на-глаз, путем ср нения с пятнами (hol).

Ряд имеет два максимума, из соотношения высот которых следу что координата высокого максимума соответствует расстоянию меж атомами хлора, связанными плоскостью скольжения a, координата вт рого максимума соответствует расстоянию между аналогично связанны атомами углерода. Координата первого максимума $y = 0$. Это означа что хлор лежит на плоскости скольжения a, координата второго макс мума $y = 2{,}05$ Å.

Несколько ниже будет показано, что молекулы 1,5-дихлорнафтали находятся в центрах симметрии, расположенных на плоскостях скол жения n. В этом случае (при выборе начала координат в центре молекул ряд $P\,(^1/_2 Y0)$ дает $y_{Cl} = 1{,}025$ Å.

Однако в ходе дальнейшего исследования оказалось, что истинн значение y_{Cl} равно $1{,}22 \pm 0{,}02$ Å, т. е. примерно на 0,2Å более величин

ченной при помощи ряда P ($^1/_2Y0$). Результат этот был получен при
делении ориентировки из данных геометрического анализа и F-ряда
условии, что атом хлора лежит в плоскости молекулы.
ротиворечие между данными одномерного сечения F^2-ряда и ре-
гатами, полученными другими методами, объясняется тем, что макси-
ряда P ($^1/_2Y0$), расположенный при $y = 0$, получается наложением
симметрически связанных максимумов хлора, расположенных при
$4 \pm 0{,}02$ Å и $-0{,}4 \pm 0{,}02$ Å. Второй максимум является результатом
жения четырех максимумов, соответствующих атомам углерода C_9
; эти четыре максимума должны были бы находиться примерно при
1,79; 2,37 и 2,30 Å. Таким образом при помощи одномерного сече-
F^2-ряда мы не смогли определить координату y атома хлора, как это
сделано для 1,5-дихлорантрацена. Полученный ряд лишь подтвер-
в общих чертах правильность значений y координат, полученных
помощи других данных.
оординаты всех атомов в кристалле 1,5-дихлорнафталина, найденные
помощи рядов F^2 и F, даны в табл. 1.

Определение ориентировки

пределение ориентировки молекул 1,5-дихлорнафталина несколько
чается от определения ориентировки молекулы 1,5-дихлорантрацена.
ентировка в кристалле 1,5-дихлорантрацена была определена тремя
висимыми способами. Все три способа дали примерно одинаковые
эния углов φ_1, φ_2 и φ_3.
случае 1,5-дихлорнафталина независимое определение ориентировки
эльками способами оказалось невозможным из-за отсутствия точного
эния координаты y_{Cl}; ориентировка молекулы в этом случае была
делена при одновременном использовании геометрического анализа,
ых F-ряда и предположения, что хлор лежит в плоскости моле-
л.
еометрический анализ 1,5-дихлорнафталина проводился на структуро-
теле при помощи моделей.
ак и в случае 1,5-дихлорантрацена, геометрический анализ показал,
центры молекул 1,5-дихлорнафталина находятся на плоскостях сколь-
ия $\tilde{n}$, т. е. из двух возможных расположений осуществляется второе
оложение.
При первом расположении (центры молекул находятся на плоскостях
олекулы не умещаются в ячейке.
При этом два атома водорода, принадлежащие различным молеку-
должны были бы находиться на расстоянии 1,67 Å, а атом углерода
й молекулы должен отстоять от водородного атома другой молекулы
асстоянии 2,64 Å, что невозможно, так как межмолекулярные радиусы
рода и водорода $R_C = 1{,}73$Å, $R_H = 1{,}17$ Å.)
При втором расположении получалась упаковка, типичная для боль-
ства органических кристаллов, образующаяся наложением плотных
в 2_1a с координацией шесть.
При помощи моделей было установлено примерное расположение, отме-
л возможные касания между соседними молекулами. Точный геомет-
ческий анализ проводился аналитически путем расчета расстояний
ду атомами соседних молекул.
Из фотографий, приведенных на рис. 3 и 4, следует, что
) касания внутри слоя 2_1a, могут иметь место: а) между атомами
ра и углерода, принадлежащими молекулам, связанным трансляцией
) (рис. 3); б) между атомами углерода и водорода в положении 2,
надлежащими молекулам, связанным двойной винтовой осью (рис. 4);
ри сопряжении слоев (рис. 4) возможны касания между атомами моле-

кул, связанных центрировкой: а) между атомом хлора в первом о жении и атомом водорода в третьем положении; б) между атомами о рода в восьмом и четвертом положениях.

Расстояния между соответствующими атомами рассчитывалис тем же формулам, что и в случае 1,5-дихлорантрацена.

Рис. 3

Рис. 4

Для определения ориентировки молекулы 1,5-дихлорнафталина нуж было установить углы φ_1, φ_2, φ_3.

Угол φ_1 был получен непосредственно из проекции ряда электрон плотности на плоскость ac (рис. 2), он соответствует углу, который об зует проекция длинной оси молекулы Z на ту же плоскость с осью z (выборе $z \perp c$) и равен — 34°40′.

Для определения φ_2 и φ_3 были использованы два уравнения. Пер уравнение получено из соотношения

$$\cos \hat{Y}_z = \cos (\hat{Y}_x) \operatorname{tg} (\text{пр}\, Y)_{xz}\, x,$$

где $\operatorname{tg} (\text{пр}Y)_{xz}x$ — тангенс угла, который проекция оси Y молекулы плоскость xz составляет с осью x,— был определен из проекции F-р (рис. 2), он равен — 0,55.

Подставляя в (3) $\varphi_1 = -34°40'$

$$\operatorname{tg} (\text{пр}\, Y)_{xz}\, x = -0{,}55$$

и выражая $\cos \hat{Y}_x$, $\cos \hat{Y}_z$ через углы φ_1, φ_2, φ_3, получаем уравнение

$$\operatorname{tg} \varphi_3 = 9{,}71 \sin \varphi_2.$$

Второе уравнение может быть получено, если допустить, что х лежит в плоскости молекулы. Представляем уравнение плоскости мо кулы в виде:

$$x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma = 0,$$

cos α, cos β и cos γ — направляющие косинусы нормали к плоскости кулы, x, y и z — текущие координаты точки, лежащей на плоскости. тавляем в уравнение координаты хлора $x = 2{,}02$ Å; $z = 2{,}425$ Å. ажаем cos α, cos β и cos γ через φ_1, φ_2 и φ_3 при $\varphi_1 = -34°40'$, получаем нение:

$$3{,}04 \operatorname{ctg} \varphi_3 = y_{Cl} \cos \varphi_2 - 0{,}84 \sin \varphi_2. \qquad (6)$$

На рис. 5 изображена зависимость $\varphi_3 = f(\varphi_2)$, соответствующая этому нению при различных значениях y_{Cl}. Там же представлена зависи- ь $\varphi_3 = \psi(\varphi_2)$, соответствующая уравнению (4).

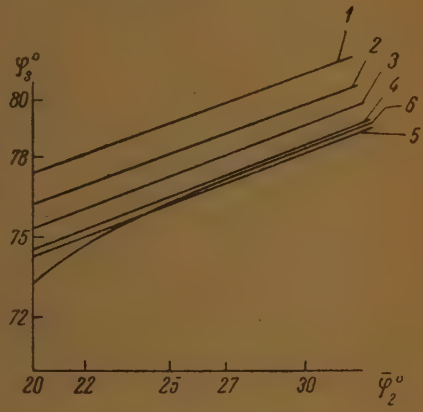


Рис. 5. Определение верхней границы для угла φ_2 ($-\varphi_2 \leqslant 25°$) при помощи условия, что хлор лежит в плоскости молекулы, т. е. что уравнения $3{,}04 \operatorname{ctg} \varphi_3 = \varphi_{Cl} \cos \varphi_1 - 0{,}84 \sin \varphi_2$ и $\operatorname{tg} \varphi_3 = 9{,}71 \sin \varphi_2$ совместны

Из рис. 5 следует, что уравнения (4) и (6) имеют общее решение лишь $-\varphi_2 \leqslant 25°$. При $-\varphi_2 > 25°$ уравнения не совместны.

Таким образом, если считать, что хлор лежит в плоскости молекулы, $-\varphi_2 \leqslant 25°$ и соответственно $y_{Cl} \geqslant 1{,}21$ Å.

Нижняя граница для угла $-\varphi_2$ была получена путем геометрического лиза.

Принимая 1) $\varphi_1 = -34°40'$, $\operatorname{tg}\varphi_3 = 9{,}71 \sin \varphi_2$, мы рассчитали для ряда личных φ_1, φ_2, φ_3 расстояния между ближайшими атомами соседних екул.

Результаты расчета приведены в табл. 2. Расчет произведен в предположении, что молекула 1,5-дихлорнафталина имеет правильную форму асстоянием C — C в молекуле 1,40 Å.

Таблица 2

φ_2	r_{CH}, Å	^2r_H, Å
—22°	2,86	2,78
—26°	2,91	2,62
—29°	2,94	2,48
—32°	2,97	2,37

(Точное определение расстояния r_{ClH} оказалось невозможным до уточ- ния ориентировки из-за неопределенности координаты y_{Cl}.) Если при- ть межмолекулярный радиус водорода равным $1{,}17 \pm 0{,}02$ Å и радиус лерода $1{,}73 \pm 0{,}02$ Å, то расстояния атомов при соответствующих каса- ях будут:

1) при углеводородном касании $R_C + R_H = 2{,}90 \pm 0{,}04$ Å; 2) касании водородных атомов $2R_H = 2{,}34 \pm 0{,}04$ Å.

Согласно гипотезе о существовании межмолекулярных радиусов ветствующие атомы не могут подойти друг к другу ближе чем на ви приведенные расстояния. Следовательно, из табл. 2 следует, что $-\varphi_2 \geqslant$

Таким образом была получена ориентировка молекулы 1,5-дих нафталина:

$$\varphi_1 = -34°40'; \quad 22° \leqslant -\varphi_2 \leqslant 25°; \quad 74°40' \leqslant \varphi_3 \leqslant 76°18'.$$

Полученная ориентировка позволяет уточнить координату хл и соответственно расстояние r_{ClH}.

Принимая, что хлор лежит в плоскости молекулы, получаем 1,2 $\leqslant y_{Cl} \leqslant 1{,}24$, т. е.

$$y_{Cl} = 1{,}22 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Соответственно расстояние между атомами хлора и водорода в мо кулах, связанных центрировкой, будет

$$\text{при } \varphi_2 = -22° \quad r_{ClH} = 2{,}99 \text{ Å},$$
$$\text{при } \varphi_2 = -25° \quad r_{ClH} = 2{,}97 \text{ Å}.$$

Полученные результаты указывают на полную аналогию в распо жении молекул в структурах 1,5-дихлорнафталина и 1,5-дихлорант цена. Наблюдаемые при этом кратчайшие расстояния между атома совпадают в обеих структурах с точностью $\pm 0{,}02$ Å.

Следует отметить, что в обоих случаях расстояние между молекула связанными трансляцией по b, равно 3,62 Å. Интересно отметить, ч ширина ароматической молекулы не есть величина постоянная. Мож высказать предположение, что она уменьшается от 3,7 до 3,4 Å с уве чением числа ядер молекулы.

Межатомные расстояния в молекуле 1,5-дихлорнафталина

Нами получена следующая ориентировка молекулы 1,5-дихлорна талина:

$$\varphi_1 = -34°40'; \quad 22° \leqslant -\varphi_2 \leqslant 25°; \quad 74°40' \leqslant \varphi_3 \leqslant 76°18';$$

$$1)\ \varphi_1 = -34°40'; \quad \varphi_2 = -22°; \quad \varphi_3 = 74°40';$$

$$2)\ \varphi_1 = -34°40'; \quad \varphi_2 = -25°; \quad \varphi_3 = 76°18'.$$

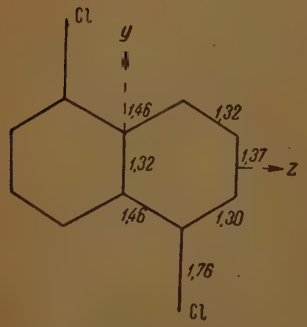


Рис. 6. Молекула 1,5-дихлорнафталина

Таблица 3

№ атома	r Å
$C_1 - C_9$	1,46
$C_9 - C_{10}$	1,32
$C_1 - C_2$	1,32
$C_2 - C_3$	1,37
$C_1 - Cl_1$	1,76
$C_3 - C_4$	1,30

Таблица 4

Структурные амплитуды для 1,5-дихлорнафталина

hol	$F_{выч.}$	$F_{изм.}$	hol	$F_{выч.}$	$F_{изм.}$
200	40	41	$\bar{6}02$	—20	18
400	—83	82	$\bar{8}02$	72	62
600	59	94	$\bar{1}002$	—19	21
800	21	35	$\bar{1}202$	—26	24
1000	—13	16	$\bar{1}402$	15	14
1200	26	31	$\bar{1}602$	—10	11
1400	—12	10	204	52	35
1600	—20	19	404	—34	46
002	69	34	604	—77	56
004	—86	57	804	41	49
006	63	52	1004	—13,5	18
008	12	24	1204	—45	49
0010	—61	67	1404	15	12
0012	—25	26	1604	9	9
0014	0	0	$\bar{2}04$	—32	27
0016	—12	8	$\bar{4}04$	82	78
202	—14	19	$\bar{6}04$	—21	25
402	70	69	$\bar{8}04$	—20	29
602	— 0,5	6	$\bar{1}004$	33	34
802	—17	29	$\bar{1}204$	—1	0
1002	40	47	$\bar{1}404$	0	0
1202	—		1604	15	11
1402	—14	17	206	—18	18
1602	12	9	406	—90	74
$\bar{2}02$	104	72	606	36	31
$\bar{4}02$	—93	83	806	20	21
			1006	—45	49
1206	—16	18	2010	36	25
1406			4010	35	23
1606	—8	11	6010	—28	36
$\bar{2}06$	—31	22	8010	8	
$\bar{4}06$	35	39	10010	17	15
$\bar{6}06$	60	53	12010	—10	13
$\bar{8}06$	—37	33	14010	—5	9
$\bar{1}006$	6	11	$\bar{2}010$	—9	11
$\bar{1}206$	54	39	$\bar{4}010$	22	19
$\bar{1}406$	3		$\bar{6}010$	—31	28
$\bar{1}606$	—7	6	$\bar{8}010$	—7	8
208	—42	43	$\bar{1}0010$	11	6
408	18	16	2012	7	8
608	9	8	4012	—20	19

Таблица 4 (продолжени

hol	$F_{выч.}$	$F_{изм.}$	hol	$F_{выч.}$	$F_{изм}$
808	—21	27	6012	—4	0
1008	14	11	8012	0	0
1208	1	9	10012	—19	20
1408	—18	18	12012	0	5
208	48	45	2012	—49	44
$\bar{4}08$	—24	14	4012	12	17
$\bar{6}08$	5	0	$\bar{6}012$	11	14
$\bar{8}08$	21	16	$\bar{8}012$	—26	27
1008	12	8	10012	4	0
1208	15	13	12012	9	6
1408	16	11	2014	—23	23
$\bar{1}608$	—13	10	4014	5	—
6014	10	16			
8014	23	17			
2014	6	4			
4014	10	8			
6014	6	11			
8014	10	0			
2016	9	3			
4016	17	15			
2016	14	12			
6016	5	14			
020	—68	69			

Пользуясь координатами x, z, полученными из F-ряда, мы рассчита координаты атомов в собственных осях молекулы для ориентировки 1 и

На рис. 6 изображена молекула 1,5-дихлорнафталина, построенная этим данным.

Из рисунка следует, что молекула 1,5-дихлорнафталина в соотве ствии с нашим предсказанием (на основании рассмотрения проекции на плоскость ac) имеет неправильную форму. В табл. 3 даны межатомны расстояния C — C в молекуле 1,5-дихлорнафталина, полученные из н шего исследования.

Из таблицы следует, что отдельные межатомные расстояния C — в нафталиновом ядре отличаются друг от друга на 0,14 Å. Такое различ в величинах C — C не может быть отнесено за счет погрешностей эксп римента, оно, видимо, не может быть также вызвано искажением нафт линового ядра присутствием в молекуле атома хлора. Единственны искажением, которое, нам кажется, может быть приписано влиянию атом хлора, является небольшое смещение атома C_1 (на 0,02 Å), но смещение э так мало, что при точности эксперимента $\pm 0{,}03$ Å оно не может считать определенным.

Таким образом мы предполагаем, что полученная нами при исслед вании 1,5-дихлорнафталина форма нафталинового ядра соответству форме этого ядра в молекуле нафталина, т. е., что связи между отдел ными атомами в молекуле нафталина различны по своему характер связь между атомами C_1—C_2, C_9—C_{10}, C_3—C_4 двойная, связь между атома

$_1$, C_{10} — C_4, C_2 — C_3 — является промежуточной между ординарной йной).

оследнее исследование структуры нафталина, выполненное Роберт- и сотрудниками [1], при помощи трехмерного ряда электронной ости, опубликованное уже тогда, когда наше исследование было чено, привело к форме молекулы нафталина, которая изображена ис. 7 (точность в определении длин связей $\pm$ 0,01 Å). Из рисунка

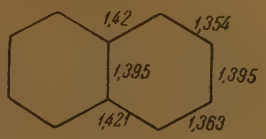


Рис. 7

ет, что результаты Робертсона с точностью + 0,04—0,03 Å совпадают ними результатами (исключение представляет расстояние C_9 — C_{10}: — 1,32 Å, у Робертсона — 1,39 Å), что доказывает возможность ессия результатов, полученных при изучении 1,5-дихлорнаф- а на случай нафталина. Влияние же хлора на форму молекулы, сно этим результатам, видимо, сводится к еще более резкому акцен- ванию двойных связей.

Выводы

сследуя кристаллическую структуру 1,5-дихлорнафталина при ци рядов F^2 и F и геометрического анализа, мы установили.

Координаты атомов x, z, приведенные в табл. 1.

Ориентировку молекулы

$$\varphi_1 = -34°40'; \quad 22° \leqslant -\varphi_2 \leqslant 25°; \quad 74°40' \leqslant \varphi_3 \leqslant 76°18'.$$

На основании полученной ориентировки определили третью коор- гу атомов.

з сравнения $F_{выч.}$ и $F_{изм.}$ (табл. 4) следует, что полученная структура но совпадает с опытом.

На основании данных о структуре кристалла (координаты атомов ентировка) была определена структура молекулы. Оказалось, что кула 1,5-дихлорнафталина имеет неправильную форму. Предпола- что наблюдаемые искажения молекулы не могут быть приписаны влия- хлора (рис. 6), мы пришли к выводу, что полученная при исследова- 1,5-дихлорнафталина форма нафталинового ядра должна соответ- вать форме этого ядра в молекуле нафталина.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
29.XII.1949

ЛИТЕРАТУРА

. M. Robertson a. G. P. White, Acta Crystallographica, 2, 238, 1949.

ОБМЕН ИОНОВ БАРИЯ И ВОДОРОДА НА ПЕРМУТИТЕ

П. Г. Синицын

Адсорбция ионов металлов из растворов на таких адсорбентах, к пермутиты, цеолиты, бентониты, глины и почвы, в сильной степени за сит от концентрации водородных ионов в растворе. Зависимость адсорбц металлических ионов от концентрации водородных ионов в раство дается уравнением Ланге и Бергера [1] и А. Н. Фрумкина [2] $S = \alpha$ $+ \beta$pH (1), где α и β — константы, pH — отрицательный логарифм рав весной концентрации водородных ионов в растворе.

Зависимость адсорбции от концентрации водородных ионов и ион металла выражается уравнением Е. Н. Гапона [3]:

$$S = \alpha + \beta \text{pH} - \frac{\beta}{n} P_{\text{м}},$$

где α и β — константы, n — валентность металлических ионов и $P_{\text{м}}$ отрицательный логарифм равновесной концентрации металлических ион в растворе.

В настоящей работе исследуется адсорбционная способность ион Ba^{++}, в широком интервале значений pH растворов, на пермутите с до торовского завода*.

Обмен ионов бария и водорода на докторовском пермутите в кислой среде

Взятый пермутит был отмыт дестиллированной водой от SO_4^{--} исчезновения в промывных водах реакции на SO_4^{--} с раствором хлор стого бария и высушен до постоянного веса при 100° С. Исследован обмена ионов в кислых растворах было проведено при значениях pH 4 до 7.

Навески взятого пермутита были обработаны один раз однонормал ным раствором NH_4Cl (по 200 мл на каждую навеску в 2,7 г), с которы они стояли по 36 час., и после этого насыщение пермутита барием прои водилось забуференными 0,1 N растворами хлористого бария. Забуфере ные растворы 0,1 N, $BaCl_2$, с значениями pH, равными 4,0 и 5,0, готов лись при помощи уксусной кислоты и углекислого бария ($Ba(OH)_2$ $+ CH_3COOH$); растворы с значениями pH, равными 6,0 и 6,5,—с малеин вым ангидридом и малеиновокислым барием $\left(\begin{matrix} CH - COO \\ \| \\ CH - COO \end{matrix}\right\rangle + Ba(OH)_2\Big)$ часть растворов не были забуференными.

Контроль полноты насыщения пермутита барием проводился п помощи реактива Несслера на ион аммония, вытесняемый барием пермутита.

Насыщение пермутита барием производилось в течение 58 суто на каждую навеску пермутита наливалось по 25—30 мл раствора, кот рый сменялся 5—6 раз в день, и всего через каждую навеску было проп щено по 8 л забуференных растворов (до очень слабо выраженной реа ции на NH_4^+).

* В дальнейшем, для краткости, мы будем называть его докторовским пермутит

Вытеснение бария из пермутита производилось 0,062 N раствором и продолжалось 8 суток. Через каждую навеску пермутита было пропущено по 1 л раствора HCl: на каждую навеску наливалось по 25 мл раствора HCl, который сменялся 5 раза в день.

В собранных растворах HCl был определен весовым путем вытесненный из пермутита барий в виде $BaSO_4$.

Результаты измерений даны в табл. 1 и на рис. 1

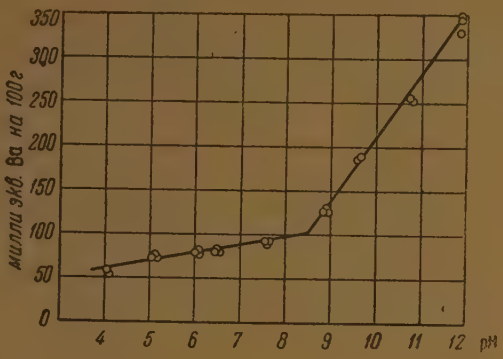


Рис. 1

Таблица 1

Обмен ионов бария и водорода на докторовском пермутите в кислой среде

Навески взятого пермутита, г	Концентрация равновесных растворов Ba в м-экв. /л	Значения pH равновесных растворов	Количество вытесненного в м-экв. Ba на 100 г сухого пермутита
2,77	0,09884	4,04	57,98
2,74	0,09672	4,02	57,77
2,69	0,09765	5,11	73,79
2,72	0,09952	5,12	73,93
2,73	0,11060	5,10	74,33
2,70	0,09952	6,08	79,12
2,76	0,10090	6,09	78,54
2,73	0,10070	6,09	76,34
2,74	0,09935	6,51	82,74
2,74	0,10060	6,52	80,71
2,79	0,09969	6,50	79,16
2,76	0,09884	pH не определялись (Растворы не забуферены)	79,90
2,79	0,09969		81,40
2,74	0,09799		78,99

Обмен ионов бария и водорода на докторовском пермутите в щелочной среде

Обмен ионов Ba^{++} и H^{+} в щелочной области изучался в пределах изменения значений pH от 8,0 до 12,0 в сосудах, предохранявших растворы доступа углекислоты из воздуха.

Забуференные растворы 0,1 N $BaCl_2$, с значениями pH = 8,0; 9,0 и 10,0 делались при помощи борной кислоты и гидрата окиси бария, растворы pH = 11,0 и 12,0 содержали только $BaCl_2$ и $Ba(OH)_2$.

После того как навески пермутита были обработаны 1N раствором HCl, в колбы с пермутитом было налито по 75 мл забуференных раство-

ров с указанными значениями pH. Пермутит с указанными раствора выдерживался в течение 6,5 месяцев. Качественный анализ раствор простоявших это время с пермутитом, показал отсутствие в них ис AlO_3^{---}; следовательно, никакого распада пермутита не произош

Насыщение пермутита барием продолжалось в течение 58 дней (т же как и при обработке его кислыми растворами), причем на кажд навеску пермутита (по 2,5 г) было израсходовано забуференных раствор по 6,7 л. Вытеснение поглощенного бария велось 1 N раствором NH_4 подкисленным соляной кислотой до концентрации 0,07 N.

Через каждую навеску пермутита было пропущено по 1 л такой смес и вытеснение бария продолжалось 3 дня. Вытесненный барий определял в растворах весовым путем, в виде $BaSO_4$.

Результаты измерений даны в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Обмен ионов бария и водорода на докторовском пермутите в щелочной среде

Навески взятого пермутита, г	Концентрация равновесных растворов в м-экв. Ba/л	Значения pH равновесных растворов	Количество вытесненного бария в м-экв. на 100 г возд.-сухого пермутита
2,50	0,08926	7,61	92,55
2,50	0,08939	7,60	90,92
2,50	0,08926	7,61	90,06
2,50	0,08988	8,89	130,59
2,50	0,09091	8,89	116,38
2,50	0,09111	8,88	125,88
2,50	0,09158	9,62	190,94
2,50	0,09221	9,61	191,04
2,50	0,09324	10,74	254,12
2,50	0,09399	10,73	255,61
2,50	0,09378	11,87	331,00
2,50	0,09290	11,86	347,00
2,50	0,09383	11,87	345,95

Обсуждение результатов

Подстановка полученных нами экспериментальных данных в ура нение (1), как это видно из рис. 1, не дает прямолинейной зависимости в всем интервале значений pH от 4,0 до 12,0, но дает очень хорошую прям линейную зависимость отдельно для кислой и щелочной области, приче прямые пересекаются при значении pH = 8,5.

Получившийся излом прямой (рис. 1) нами объясняется присутствие в докторовском пермутите большого количества SiO_2. Сделанный нам анализ докторовского пермутита весовым путем дал следующий его соста в процентах:

Na_2O=4,59; Al_2O_3=5,78; Fe_2O_3=1,29; SiO_2=77,82; H_2O=12,39. Всего 101,87%.

Этот состав, выраженный в молях (принимая число молей Al_2O_3 з единицу), следующий:

$$1{,}30\ Na_2O;\ 0{,}14 Fe_2O_3;\ 1 Al_2O_3;\ 22{,}26\ SiO_2;\ 12{,}12\ H_2O$$

или, если принять за единицу сумму молей $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, получи

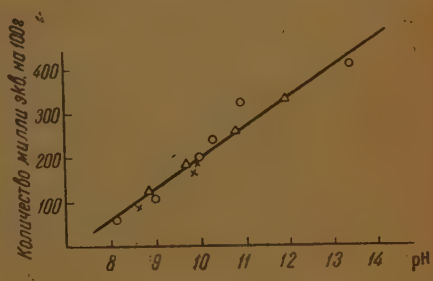
$$1{,}14\ Na_2O,\ 1 R_2^{\cdot\cdot\cdot} O_3,\ 20{,}00\ SiO_2,\ 10{,}62\ H_2O \text{ (где } R^{\cdot\cdot\cdot} = Al + Fe).$$

Из этих данных видно, что в докторовском пермутите пермутитное ро ($Na_2OAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$) растворено в очень большом количестве SiO_2, ичие которого и дает в щелочной области излом прямой.

В работе Н. С. Курнакова, Л. Г. Берг и В. Н. Свешниковой [4], изу-ших обменную способность катионов на докторовском и других пер-итах в нейтральной среде, авторы приходят к выводу, что в пермути-: обменоспособными являются только катионы, входящие в пермутит-: ядро в количестве одного моля Me_2O на один моль Al_2O_3, а избыток ниона в пермутите сверх одного моля Me_2O на один моль Al_2O_3 не всту-ет в обмен, а просто вымывается (где Me — одновалентный катион).

Наши выводы в отношении обмена катионов на докторовском перму-те в нейтральной среде совпадают с выводами указанных авторов, данные опыта, полученные нами для обмена катионов в широком тервале значений pH (от pH = 4,0 до pH = 12,0), позволяют до-нить этот вывод в том отношении, что в щелочной области в обмене тионов, кроме пермутитного ядра, участвует и силикагель, в котором оно зтворено, так как в щелочной области на поверхности силикагеля появ-ются дополнительные отрицательные заряды, за счет которых и полу-ется резкое увеличение адсорбции катионов, дающее излом прямой щелочной области.

Из работ З. Я. Берестневой и В. А. Каргина [5], Б. П. Брунс, Р. Х. Бур-ейн и др. [6], В. И. Парамоновой и Е. А. Матеровой [7] видно, что сорбция катионов на электродиализованных силикагелях начинается лько при значениях pH = 8,0—8,5 и незначительная адсорбция катио-в, наблюдавшаяся на недиализованных силикагелях в кислой среде, ъясняется их загрязнениями.



с. 2. Δ — адсорбция ионов Ba^{++} докторовском пермутите; • — ад-рбция ионов Ba^{++} на силикагеле работе Парамоновой и Матеровой; — адсорбция ионов Na^+ на сили-геле по работе Брунса, Бурштейн и др.

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных по ад-рбции ионов Ba^{++}, из 0,1 *N* раствора на докторовском пермутите, в зави-имости от величины pH раствора, с адсорбцией ионов Ba^{++} на силика-еле по работе В. И. Парамоновой и Е. А. Матеровой [7] и адсорбцией онов Na^+ на силикагеле по работе Б. П. Брунс, Р. Х. Бурштейн и др. (рис. 2) оказывает, что адсорбция катионов на докторовском пермутите в сили-агелях в щелочной среде является практически одинаковой.

Механизм образования двойного электрического слоя на силикагеле щелочной среде различными авторами трактуется по-разному. В работе . Я. Берестневой и В. А. Каргина [5] возникновение двойного электри-еского слоя на силикагеле объясняется частичным растворением SiO_2, ачиная от pH раствора, равного 8,0—8,5 (точка нулевого заряда), вслед-твие чего на поверхности силикагеля образуются ионы SiO_3^{--} и Na^+, и для роения силикагеля в щелочной области принимается следующая схема:

$$[x(SiO_2 + nH_2O)\, y\, SiO_3Na^-]\, y\, Na^+.$$

П. Карманом [8] исключается возможность участия в построении двой-ого электрического слоя у силикагеля метасиликата натрия (Na_2SiO_3)

и приводится доказательство того, что двойной электрический сло щелочной области на силикагеле возникает за счет гидратирован на поверхности тетраэдров SiO_4. Из даваемого им схематического в мерного изображения структуры кремнезема следует, что коллоид кремнезем обязательно является гидратированным; гидратация его о ничена его поверхностью и обусловлена завершением поверхност тетраэдров.

В кислой и нейтральной средах частицы силикагеля практически я ляются незаряженными, так как отрыв с поверхности гидратирован силикагеля групп OH^- не может происходить потому, что в силика наиболее прочными являются связи Si — O.

В щелочной среде ионы H^+ на поверхности гидратированного сили геля заменяются металлическими ионами, которые в противоположно протону H^+ не могут внедряться в электронную структуру кислородн иона O^{-2} и легко гидратируются. В результате металлические ионы ле отделяются, сообщая частицам сильный отрицательный заряд, а сами об вуют диффузный слой противоионов.

Независимо от принятия той или другой точки зрения на образова двойного электрического слоя на поверхности силикагеля, мы долж притти к тому выводу, что силикагель, которого в докторовском пермут больше 75%, должен участвовать в обмене катионов в щелочной среде вследствие этого у него в щелочной среде должно быть резкое возрас ние адсорбции катионов, что и наблюдалось нами в действительнос

Выводы

1. Получено для докторовского пермутита резкое увеличение адсор ционной способности в щелочной среде по сравнению с адсорбционн способностью в кислой среде. Зависимость адсорбционной способнос от pH, рассмотренная отдельно для кислой и щелочной среды, оче точно передается уравнением (1).

2. Резкое увеличение адсорбционной способности докторовского пе мутита в щелочной среде объясняется участием в процессе обмена в щ лочной среде силикагеля (SiO_2), в котором растворено пермутитное яд и который в кислой среде в обмене катионов не участвует.

3. Для установления обменного равновесия в докторовском перм тите, в широком интервале значений pH, даже при помощи забуференны растворов, требуется очень значительное время; в условиях нашего опы около двух месяцев.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность профе сору Б. П. Никольскому за ценные указания в работе и за предложени темы данной работы.

Московский технический институт рыбной промышленности им. А. И. Микояна

Поступила 27.I.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Lange u. R. Berger, Zs. phys. Chem., A. 147, 470, 1930; Andau u. E. Lange, Zs. phys. Chem., A. 156, 246, 1931.
2. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 5, 240, 1934
3. Е. Н. Гапон, Коллоид. журн., 9, 29, 1947; Журн.. физ. химии, 15, 665, 194 20, 297, 1946; Журн. общ. химии, 13, 382, 1943.
4. Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг и В. Н. Свешникова, Из АН СССР, 1937.
5. З. Я. Берестнева и В. А. Каргин, Журн. физ. химии, 8, 35, 193
6. Б. П. Брунс, Р. Х. Бурштейн, Н. А. Федотов и М. Лифши Журн. физ. химии, 11, 7, 1938.
7. В. И. Парамонова и Е. А. Матерова, Почвоведение, 6, 65, 194
8. П. Карман, Успехи химии, 11, 53, 1942.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев и Т. Н. Гречухина

В многочисленных исследованиях обстоятельно изучены многие услоо образования оксидных покрытий надлежащего качества. Но в основ- эти исследования относятся к изучению таких внешних по отношению еталлу условий, как температура, природа и плотность тока, состав ктролита и пр. Не отрицая большой роли этих условий, мы считаем бходимым обратить внимание и на значение структуры поверхности ого окисляемого металла. Эмпирическим путем значение этого фактора мечалось и в технологической практике, и в экспериментальных иссле- аниях, но не находило еще теоретического обобщения.

Для развития этого обобщения мы располагаем известным эксперитальным материалом. В предыдущей работе [1] показано, насколько ьшое значение в процессе анодного растворения имеет такое свойство ерхности металла, как текстура. Опираясь на развиваемые одним из представления о процессе электродекристаллизации металлов [2], бходимо было допустить и исключительно большое влияние текстуры алла на процесс его анодного окисления с образованием защитных нок. Было высказано предположение [3], что структура пленки, поаемой при анодном окислении металла, будет определяться структуй поверхности окисляемого металла, и прежде всего ее текстурой. стурирование поверхности при определенных условиях может обесить получение более компактной, более однородной, а следовательно, олее плотной пленки.

Текстурированная поверхность металла, «выполненная» определенныкристаллическими гранями, обладает большей физической однородтью, которая, в свою очередь, очевидно, должна обеспечить и однодность образующейся первичной пленки. В процессе роста эта первичй пленка может и должна получить различные искажения, меняющие структуру. Изложенное предположение находит себе подтверждение рактике анодного окисления различных изделий из алюминия, меди, леза и их сплавов, подвергающихся различным специальным видам аботки, создающим или уничтожающим текстуру.

Однако специальных исследований, насколько нам известно, в этом правлении проведено не было.

Экспериментальная часть

Анодное окисление алюминия. Из кабельного алюминиевого прут- (марка А99.5) прямоугольного сечения с площадью 0,24 см² нарезались образцы ической формы. Все они проходили предварительную обработку перед электроическим окислением, различающуюся степенью и характером текстурирования ифовка шкуркой 00, механическая полировка с пастой ГОИ, электролитическая поовка в фосфорной кислоте). Электрохимическое окисление проводилось постоянным ом в 20%-ном растворе серной кислоты при температуре 20° С и плотности тока 1,5 м².

Полученная пленка наполнялась в горячей воде и испытывалась на пористость мя методами: капельным и электрохимическим [4].

Типичные результаты, полученные из большого числа опытов, представны в табл. 1 и на фотографиях (рис. 1—4).

Таблица 1

Характер предварительной подготовки образца	Плоскость ⊥ оси протяжки		Плоскость ∥ оси протяжки	
	время до окрашивания капли в мин.	число пор	время до окрашивания капли в мин.	число пор
Шлифовка шкуркой	9	123	16	70
Полировка механическая	15	65	24	38
Полировка электролитическая	18	40	28	16

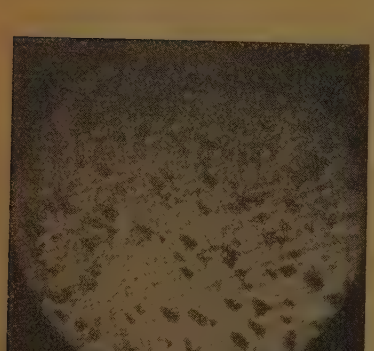


Рис. 1

Рис. 2

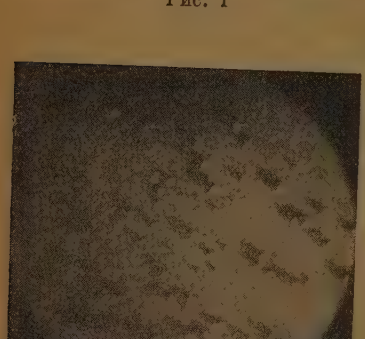


Рис. 3

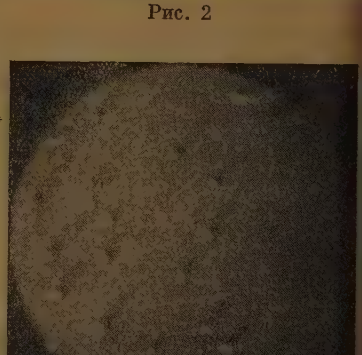


Рис. 4

В табл. 1 приведено время в минутах, которое протекает до момент окрашивания капли электролита, помещенной на испытуемую поверхность, и приведены результаты подсчета числа медных бугорков в поле зрения микроскопа, образующихся на пленке при испытании электрохимическим методом.

На фотографиях приведены снимки поверхности с медными бугорками. рис. 1 показан снимок со шлифованной поверхности, вырезанной пендикулярно оси проволоки; на рис. 2—снимок со шлифованной по-хности, вырезанной параллельно оси проволоки; на рис. 3 —механи-ки полированная поверхность, вырезанная перпендикулярно, и на . 4 — механически полированная поверхность, вырезанная параллель-оси проволоки. Приведенные результаты показывают, что качество ики, полученной анодным окислением алюминия, несомненно, зависит характера текстуры поверхности образца.

Для алюминия, как известно, характерна текстура протяжки с направ-нем (111), параллельным оси проволоки [5]. Следовательно, плоскости азца, вырезанные параллельно и перпендикулярно оси проволоки, ют различную кристаллографическую характеристику и по-различно-окисляются. Плоскости, вырезанные параллельно оси проволоки, более ородны кристаллографически и дают более однородную и, следователь-менее пористую пленку, на что и указывают приведенные выше резуль-ы.

Электролитическая полировка, образующая так называемую текстуру вления [3], также должна способствовать и, как видно по приведенным ультатам, действительно способствует получению более однородных, ледовательно, и менее пористых пленок. Эффект электрополировки жен наиболее отчетливо проявиться на поверхности, обладающей стурой большей степени совершенства. Данные, приведенные в табл. 1, ствительно показывают, что на менее текстурированной плоскости об-ца, вырезанной перпендикулярно оси проволоки, замена шлифовки ктролитической полировкой снижает пористость примерно в три раза, время как на более текстурированной плоскости образца, вырезанной аллельно оси проволоки, та жа замена операций предварительной под-вки снижает пористость почти в пять раз. Не менее отчетливые отно-ния имеют место и при замене операции механической полировки ктролитической: для плоскости, перпендикулярной оси проволоки, жение пористости примерно в полтора раза, а для плоскости, парал-льной оси проволоки, снижение пористости в два с половиной раза. обный результат может иметь место только при существенной роли стуры в процессе образования окисной пленки.

Анодное окисление дюралюмина. В опытах были использованы алюминовые трубы квадратного сечения (40 мм), длиною 500 мм из материала марки толщиною 2 мм. До оксидирования трубы прошли следующие операции: изгиб нагревании в пламени ацетиленовой горелки (угол 120°) с последующим охлажде-я на воздухе; термообработка в селитряной ванне при температуре 500° С в течение ин. и закалка в холодной воде; травление в ванне следующего состава: кальцини-нная сода 50 г/л, хромовокислый натрий 15 г/л, едкий натр 25 г/л при температуре то 100° С в течение 20 мин. с последующим осветлением в крепкой азотной кислоте. идирование труб проведено в ванне, содержащей 150 г/л серной кислоты при сле-щем режиме: переменный ток, напряжение 21 V, плотность тока 4 А/дм², температу-8° С, продолжительность 40 мин. с последующим наполнением пленки в горячей в течение 20 мин.

Каждая оксидированная труба разрезана на пластинки размером 50×100 мм, рые и подвергались исследованию на пористость по методу Г. В. Акимова.

Типичные результаты большого числа испытаний показаны в табл. 2. Приведенные результаты показывают, что пористость окисной пленки закаленных образцах в пять раз меньше, чем на отожженных. Эта зна-льная разница может являться следствием трех факторов, действую-х в процессе закалки дюралюмина: изменения размеров зерен при ре-исталлизации, гомогенизации в результате образования твердого рас-ра и образования текстуры. Специально поставленными опытами пока-о, что изменение размеров зерен существенного влияния на пористость нки не оказывает. Гомогенизация материала, несомненно, оказывает е влияние, однако его нельзя признать решающим. Действительно

Таблица 2

	Отожженные образцы		Закаленные образцы	
	прямые участки	изогнутые участки	прямые участки	изогнутые участки
Число медных бугорков (пор) в поле зрения микроскопа при увеличении ×180	23	16	5	3

как на отожженных, так и на закаленных образцах имеется значительн разница в пористости на прямых и изогнутых участках. Данная разни примерно одинакова для отожженных и закаленных образцов. Это св детельствует о том, что в обоих случаях действует одна и та же основн причина, и, очевидно, прежде всего связанная со структурными изменен ми, вызванными изгибом. Этой причиной, скорее всего, является текст рирование поверхности в процессе изгиба. Таким образом опыты анодно окисления дюралюмина подтверждают сделанные выше заключения о ро текстуры в процессе анодного окисления.

Анодное окисление меди. Образцы для опытов изготовлялись прутковой меди диаметром 10 мм. Все они проходили предварительную обрабо перед электрохимическим окислением, различающуюся степенью и характером текс рирования (шлифовка шкуркой 00, механическая полировка с пастой ГОИ, электро тическая полировка в растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,55). Элект химическое окисление проводилось в ванне следующего состава [6]: едкого натра 15%, молибдата аммония — 1%, воды — 84%. Температура 80° С, плотность то 1 А/дм², продолжительность обработки 12 мин.

Испытание пленки на пористость производилось в 0,25 *N* растворе сернокисл меди при следующем режиме: плотность тока 2 мА/см², температура 16° С, продо жительность 3 мин.

Типичные результаты, полученные из большого числа опытов, пре ставлены в табл. 3.

Таблица 3

Способ подготовки поверхности	Число пор в поле зрения микроскопа при увеличении × 120	
	плоскость ⊥ оси протяжки	плоскость ∥ оси протяжки
Обработка шкуркой 00	160	78
Механическая полировка	94	38
Электролитическая полировка	51	22

Приведенные результаты показывают, что качество пленки, получа мой анодным окислением меди, несомненно, зависит от характера текстур поверхности образца. В этом случае имеют место отношения, аналогичн тем, которые описаны выше для алюминия.

Необходимо обратить внимание, что с увеличением продолжительнос электрохимического окисления меди структура пленки на различны участках образцов изменилась, и это изменение находило отражени

де всего в пористости пленки на различных плоскостях. Для иллю-ции характера происходящих изменений можно привести данные для ок, полученных в течение 45 мин. (табл. 4).

Таблица 4

Способ подготовки поверхности	Число пор в поле зрения микроскопа при увеличении 120	
	плоскость ⊥ оси протяжки	плоскость ∥ оси протяжки
Обработка шкуркой .	29	51
Механическая полировка	16	36
Электрополировка . .	12	35

ак показывают приведенные данные (табл. 4), пористость относитель-олстых пленок на плоскости, параллельной оси протяжки, во всех аях больше, чем на плоскости, перпендикулярной оси протяжки, имеют место отношения, обратные тем, которые отмечены выше для их пленок. Очевидно, с увеличением толщины пленки ведущая роль уры в определении первичной природы несплошности постепенно ьшается и заменяется влиянием других факторов, регулирующих ктуру пленки и, в частности, ее несплошность. С увеличением тол-ы пленки, повидимому, повышается роль внутренних напряжений, ивающих несплошность пленки и приводящих к образованию тре-пор и искажений. Видимо, на текстурированной поверхности, с свое-зной текстурированной первичной пленкой, распределение внутрен-напряжений будет значительно более направленным, что, в свою эдь, приведет к образованию направленных трещин, которые и про-ются в пористости. Менее текстурированная поверхность в указан-отношении находится, видимо, в более выгодном положении. Направ-ость трещин и искажений в толстых пленках на такой поверхности ше, а следовательно, меньше проявляется и пористость пленок.

нодное окисление железа [7]. Анодное окисление железа изуча-на образцах, изготовленных из пруткового армко-железа диаметром 25 мм. та образцов 20 мм. Предварительная обработка образцов осуществлялась или ической полировкой с пастой ГОИ или электролитической полировкой в смеси рной и хромовой кислот. Электролитическое окисление образцов проводилось ине, содержащей: едкого натра 40%, молибдата аммония 1%, воды 59%. ная плотность тока 10 А/дм², температура 125° С. Продолжительность 15 мин. ающийся анод. Пористость определялась электроосаждением меди из цианистой и при следующем режиме: плотность тока 0,5 m А/см², температура 20° С, продол-льность 60 мин.

ичные результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Способ подготовки поверхности	Число пор в поле зрения микроскопа при увеличении 600	
	плоскость ⊥ оси протяжки	плоскость ∥ оси протяжки
Механическая полировка	98	54
Электролитическая полировка	73	31

Как показывают приведенные результаты, влияние текстуры на стость окисной пленки имеет место и для железа.

Выводы

1. Показана определяющая роль текстуры металла при анодном лении алюминия, дюралюмина, меди и железа.

2. Полученный экспериментальный материал является доказатель справедливости и общности представлений об анодных процессах при тролизе с металлическим анодом, как о процессах электродекристал ции металлов.

Казанский филиал Академии Наук СССР
Химический институт им. акад. А. Е. Арбузова

Поступила
30.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмит ев, ДАН, **65**, № 5, 1949.
2. Г. С. Воздвиженский, ДАН, **59**, № 9, 1948.
3. Г. С. Воздвиженский, Тр. 2 Всесоюзной конференции по теоретич и практической электрохимии, 1949, стр. 85.
4. Г. В. Акимов, Е. Н. Палеолог, ДАН, **51**, 291, 1946.
5. Г. С. Бирретт, Структура металлов, 1948, стр. 476.
6. Г. Т. Ляпунцова и А. И. Барашенкова, Журн. прикл. хи **12**, 1, 26, 1939.
7. Г. С. Воздвиженский, А. И. Сивохин и М. Д. Чулак Тр. Каз. хим. техн. ин-та, **2**, 23, 1934.
8. Г. С. Воздвиженский, Вестн. металлопромышленности, **5**, 90, 193

ТЕРМОДИНАМИКА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

II. РАВНОВЕСИЕ ВОЛЬФРАМАТА МАРГАНЦА С ВОДОРОДОМ

Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов и В. А. Морозова

анее было опубликовано исследование [1] по термодинамике вольатов и молибдатов кальция и магния. В целях расширения этого ледования на соли двувалентных металлов переходных периодов елеевской системы была проведена работа по равновесию вольата марганца с водородом. Вольфрамат марганца встречается в оде в виде минералов гюбнерита ($MnWO_4$) и вольфрамита $WO_4 \cdot yMnWO_4$), содержание $MnWO_4$ в последнем колеблется от 20 0%.

Приготовление и анализ препарата

ольфрамат марганца получался осаждением горячего раствора l_2 эквивалентным количеством раствора Na_2WO_4. Обе соли предтельно были очищены многократной (3—4 раза) перекристаллизацией стых для анализа препаратов. Выпавший бурый осадок $MnWO_4 \cdot nH_2O$ ывался до исчезновения реакции на Cl', сушился и прокаливался 1000—1100°. При прокаливании на воздухе $MnWO_4$ не окислялся. анализа на марганец и вольфрам навеска полученного вольфрамата анца разлагалась по [2] кипящими концентрированными соляной етной кислотами. Выпавшая при разложении вольфрамовая кислота льтровывалась, промывалась и для определения вольфрама перевоась при помощи аммиака в раствор, из которого повторно осаждакислотами, промывалась и после прокаливания при 750—800° взвеалась в виде WO_3.

Марганец, оставшийся после разложения вольфрамата в фильтрате юмывных водах, осаждался в виде MnO_2 кипячением раствора с ной кислотой и хлоратом калия. Выпавшая MnO_2 промывалась и алась до постоянного веса при 120°. Проведенный анализ дал для ченного препарата формулу $MnWO_4$.

Метод исследования и аппаратура

Мы пользовались циркуляционным методом, который позволяет избеь искажающего результаты влияния термической диффузии и в то зремя ускоряет достижение равновесия. Схема установки и подробописание методики исследования приведены в нашей предыдущей те [1], введены лишь некоторые усовершенствования.

По нашей методике парциальное давление водорода определяется по ости между суммарным давлением и парциальным давлением водяного а, а суммарное давление при постоянном объеме зависит от температуры жающего воздуха. Для лучшего постоянства температуры окрущего прибор воздуха, что улучшает точность работы, весь циркуляный контур, за исключением той части кварцевой трубки, которая одилась в печи, помещался в воздушный термостат, температура рого могла задаваться от комнатной до +50° и благодаря лампо-

в ому реле, нихромовому нагревателю и мощной мешалке могла в тече всего опыта держаться с точностью $\pm 0{,}1°$.

Кроме того, наличие воздушного термостата позволяло задавать системе высокие давления H_2O (что особенно важно при измере высоких констант, порядка 0,5 и больше), а следовательно больш суммарные давления (для увеличения точности отсчета), избегая конд сации паров воды на холодных стенках аппаратуры.

Для большей точности измерения температуры лодочки в печи пи метр, позволявший измерять температуру с точностью $\pm 3°$, был за нен потенциометром (точность измерения ± 1). Термопара была прог дуирована по точкам плавления KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4 и то отвердевания Cu.

Результаты исследования

С целью фазового анализа продуктов восстановления нами бы сняты дебаеграммы как исходного $MnWO_4$, так и продуктов его восс новления (Fe — анод, в качестве стандарта — Cu). Сравнение велич межплоскостных расстояний d, отвечающих нашему $MnWO_4$, с ли ратурными данными показало их близкое совпадение, но ввиду то что наши данные относятся к более чистому препарату (литературн данные относятся к минералу), мы их приводим в табл. 1.

Таблица

Интенсивность линий по 10-бальн. системе	d Å	Интенсивность линий по 10-бальн. системе	d Å	Интенсивность линий по 10-бальн. системе	d Å
2	0,986	1	1,416	1	2,160
5	0,996	4	1,439	1	2,175
5	1,018	2	1,446	5	2,199
4	1,025	4	1,454	2	2,219
8	1,042	4	1,472	3	2,228
3	1,057	1	1,486	1	2,258
3	1,063	1	1,495	3	2,410
2	1,077	1	1,502	2	2,454
4	1,098	1	1,506	9	2,495
4	1,110	5	1,532	1	2,654
6	1,119	3	1,600	1	2,769
5	1,143	1	1,644	1	2,798
2	1,175	2	1,677	7	2,878
4	1,200	5	1,718	9	2,942
4	1,225	3	1,740	9	2,993
4	1,231	3	1,751	1	3,089
3	1,245	7	1,780	1	3,123
1	1,260	4	1,845	2	3,157
2	1,290	4	1,883	4	3,700
2	1,321	4	1,916	5	3,757
3	1,329	2	2,016	5	4,792
2	1,342	3	2,040	4	5,735
2	1,356	3	2,054		
6	1,381	1	2,107		

Анализ рентгенограмм частично восстановленных препаратов соста вов $MnWO_{2,491}$ и $MnW_{1,0}$ показывает, что первый препарат состоит и трех фаз: $MnWO_4$, W и MnO, а последний содержит только MnO и W

Таким образом на основании рентгенографических данных и работы Аояма и Ока [3], где доказано, что восстановление MnO до марганц

в одну стадию, следует ожидать, что восстановление $MnWO_4$ водо-
ı идет в две стадии

$$^1/_3 MnWO_4 + H_2 = {}^1/_3 MnO + {}^1/_3 W + H_2O \qquad (I)$$

$$MnO + H_2 = Mn + H_2O \qquad (II)$$

олученные нами константы равновесия для восстановления $MnWO_4$
одом приведены в табл. 2 и на рис. 1 Из табл. 2 и рис. 1 видно, что на
тупени восстановления при каждой данной температуре константа
овесия $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ не зависит от состава препарата.

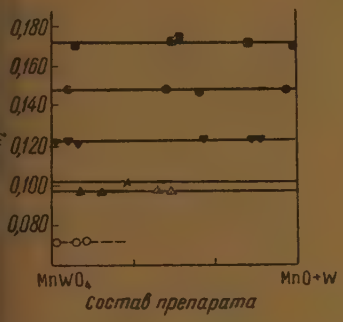


Рис. 1. Состав препарата

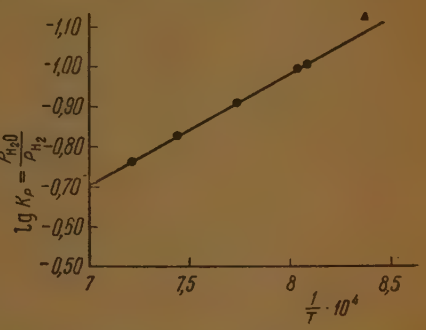


Рис. 2. Зависимость lg K_p от $\frac{1}{T}$ для реакции $^1/_3 MnWO_4 + H_2 \rightarrow {}^1/_3 MnO + {}^1/_3 W + H_2O$

Таблица 2

ав равновесного епарата (атомов рода при расчете этом вольфрама ли марганца)	Температура равновесия в °С	Температура водяного термостата в °С	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Оценка точн. констант в %
3,687	966	21,17	0,097	2—3
3,407	965	21,29	0,0971	1
2,743	965	21,28	0,099	1
2,530	965	21,28	0,099	1
3,110	970	21,29	0,101	1
3,993	1019,4	19,95	0,121	1
3,815	1018,4	19,64	0,1225	1
3,723	1018,4	25,41	0,120	1
2,202	1019	22,31	0,124	2—3
1,557	1018,4	22,00	0,124	2—3
1,550	1018,4	22,55	0,124	2—3
3,784	1070	19,60	0,147	1
2,589	1070	21,29	0,148	1
2,175	1070	22,30	0,145	2—3
1,130	1070	22,75	0,1477	1
3,693	1113	19,59	0,170	1
2,562	1113	21,28	0,173	1
2,491	1113	21,27	0,176	2—3
1,618	1113	22,10	0,1709	1
1,078	1113	22,80	0,167	2—3
3,92	911	22,41	0,0705	1
3,70	911	19,50	0,072	2—3
3,68	911	19,50	0,0705	1

На рис. 2 представлена зависимость $\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ от $\frac{1}{T}$. Из рисунка видно, что логарифмы константы равновесия, отвечающие температурам выше 960°, очень хорошо укладываются на прямую, точка, отвечающая $t = 911°$, сильно смещена; возможно, что при низких температурах восстановление идет иначе с образованием отличных фаз.

Вычисленное по методу наименьших квадратов уравнение зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{12845}{4{,}575T} + 1{,}2590.$$

В 3-м столбце табл. 3 приведены для сравнения с опытами логарифмы констант, вычисленные для соответствующих температур по уравнению (1).

Следовательно, средний тепловой эффект для реакции (1) в исследованном интервале температур (I) $\Delta H° = 12\,845$ кал.

Таблица 3

t °C	$\lg K_p$ из опыта	$\lg K_p$ по уравнению (1)
965	—1,009	—1,0089
970	—0,996	—0,9997
1018	—0,911	—0,9157
1070	—0,833	—0,8316
1113	—0,766	—0,7667

Комбинируя равновесие (I) с равновесием водяного пара:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O, \qquad \text{(II)}$$

можно вычислить равновесное давление кислорода для реакции диссоциации вольфрамата марганца

$$MnWO_4 = MnO + W + \frac{3}{2}O_2 \qquad \text{(IV)}$$

$$\Delta F^0_{IV} = 3\Delta F^0_{I} - 3\Delta F^0_{III}. \qquad (2)$$

Для реакции (III) использовано уравнение (3) по [4]:

$$\Delta F^0_{III} = -59951 + 0{,}871\,T \ln T - 0{,}0_4755\,T^2 + \frac{40\,800}{T} + 6{,}808\,T. \qquad (3)$$

В табл. 4 приведены вычисленные по уравнениям (I) и (3), (2) значения ΔF^0_{I}, ΔF^0_{III} и ΔF^0_{IV} для ряда температур (в кал).

Таблица 4

t° C	$\Delta F°_{III}$	$\Delta F°_{I}$	$\Delta F°_{IV}$	$\Delta F°_{II}$	$\Delta F°_{V}$
960	—43000	5743	146 230	27 430	70 430
1000	—42470	5512	143 950	27 050	69 320
1050	—41790	5224	141 040	26 590	68 380
1100	—41120	4936	138 170	26 125	67 240
1150	—40460				

для исследованного температурного интервала тепловые эффекты ций (I) и (IV) не зависят от температуры, то же справедливо с аточной точностью для реакции образования водяного пара (III). $\Delta H^0_{I} = 12\,945$ кал; $\Delta H^0_{III} - 59\,625$ кал; $\Delta H^0_{IV} = 217\,410$ кал.

для второй ступени восстановления, а именно:

$$MnO + H_2 = Mn + H_2O \qquad (II)$$

танты равновесия, измеренные Аояма и Ока [3], охватываются нением

$$\lg K_p = -\frac{38,905}{4,575T} + 2,030 \text{ (рис. 2).} \qquad (4)$$

3 табл. 4 приведены значения $\Delta F_{II} = RT \ln K_p$ для тех же темпера- что и остальные ΔF°, также ΔF^0_V для реакции

$$MnO = Mn + \frac{1}{2} O_2, \qquad (V)$$

ленные по уравнению:

$$\Delta F^0_V = \Delta F^0_{II} - \Delta F^0_{III}. \qquad (5)$$

Тепловые эффекты реакций (II) и (V) постоянны в указанном интер- температур и равны: $\Delta H^0_{II} = 38\,905$ кал; $\Delta H^0_V = 98\,530$ кал.

Пользуясь цифрами, приведенными в табл. 4, и величинами ΔH^0, можно числить свободную энергию и теплоту образования вольфрамата мар- а из элементов по уравнению:

$$Mn + W + 2\,O_2 = MnWO_4. \qquad (VI)$$

3 табл. 5 приведены значения $\Delta F^0_{VI} = -(\Delta F_{IV} + \Delta F^0_V)$ и ΔH_{VI}

Таблица 5

t°C	ΔF^0_{VI}	ΔH_{VI}
960	—216 650	
1000	—213 470	—315 940
1050	—209 420	
1100	—206 550	

Чтобы вычислить ΔF_{VI} и H_{VI} для стандартных условий, необходимо ть температурные зависимости теплоемкостей участников реак- (VI).

Следуя данным, приведенным в справочнике «Термические константы рганических веществ» [5], мы приняли для молярных теплоемкостей дующие уравнения;

$$W: C_p = 5,65 + 0,866 \cdot 10^{-3} T \ (\pm 1\% \text{ от } 273^\circ \text{ до } 2073^\circ \text{ K}) \qquad (6)$$

$$C_p = 7,52 + 0,81 \cdot 10^{-3} T - 9,0 \cdot 10^4 T^{-2} \ (\pm 1,5\% \text{ от } 273^\circ \text{ до } 5000^\circ \text{K}). \qquad (7)$$

Марганец в интервале температур 273° — 1500°K существует в трех ификациях:

273 — 1108°K. $Mn(\alpha)\cdot C_p \rightarrow 3{,}76 + 7{,}47\cdot 10^{-3}\,T$ (± 5; от 273° до 1108°K).

$$1108°K.\ Mn(\alpha) \rightarrow Mn(\beta)\cdot \Delta H_{1108} = 68\,\frac{кал}{г.ат.}.$$

1108° — 1317°K. $Mn(\beta)\cdot C_p = 5{,}75 + 3{,}95\cdot 10^{-3}T$ ($+5\%$; 1108 — 1317°K)

1317° — 1493°K. $Mn(g)\cdot C_p = 4{,}80 + 4{,}22\cdot 10^{-3}\,T$ ($\pm 5\%$; 1317 — 1493°)

Для теплоемкости $MnWO_4$ имеются скудные данные. В кн А. Н. Крестовникова и А. С. Шахова [6] приведены средние тепло кости минерала вольфрамита $xFeWO_4\cdot yMnWO_4$ по данным Лайдне (1903) (см. табл. 6, столб. 2).

Таблица 6

Теплоемкости вольфрамита по Лайднеру

Δt °C	$\bar{C}_p$ удельная средняя	$\bar{C}_p$ молярная средняя	$\bar{C}_p$ по уравнению (10)
0—100	0,0975	29,53	29,54
0—200	0,0984	29,82	29,82
0—300	0,0995	30,15	30,11
0—400	0,1002	30,36	30,39

Величины столбца 3 хорошо охватываются уравнением (10), ка видно из величин столбца 4.

$$\bar{C}_p = 27{,}719 + 0{,}00282\,T \qquad (1$$

от средней теплоемкости переходим к истинной:

$$C_p = 27{,}719 + 0{,}00564\,T. \qquad (1$$

Так как содержание $MnWO_4$ в вольфрамите значительно (от 20 д 80%) и ввиду того, что физические свойства вольфрамита и минерало гюбнерита ($MnWO_4$) и ферберита ($FeWO_4$) близки, можно принять т плоемкость $MnWO_4$ равной теплоемкости вольфрамита и выражать е уравнением (11).

Тогда для реакции (VI)

$$Mn + W + 2O_2 = MnWO_4 \qquad (VI$$

получаем, с учетом превращения $\alpha \rightarrow \beta$ для марганца при 1108°K, сле дующие значения термодинамических величин при стандартной темпе ратуре:

$$\Delta H^\circ_{298} = -315\,810\ \frac{кал}{моль};\quad \Delta F^\circ_{298} = -290\,360\,\frac{кал}{моль}.$$

Вычисление величин ΔH°_{298} и ΔF°_{298} для образования $MnWO_4$ из эле ментов (реакция (VI)) можно также провести в две стадии:

$$1)\ MnWO_4 = MnO + W + \frac{3}{2}O_2 \qquad (IV)$$

$$2)\ MnO = Mn + \frac{1}{2}O_2. \qquad (V)$$

Для (IV) используем наши результаты, для (V) — данные Аояма и Ока [3].

водим для теплоемкостей W_1O_2 и $MnWO_4$ уравнения (6), (7), (11), я теплоемкости MnO по [5]:

$$MnO \cdot C_p = 7{,}43 + 10{,}38 \cdot 10^{-3} T - 3{,}62 \cdot 10^{-6} T^2 \ (273 - 1920°K).$$

(ля реакции (IV) получаем (с учетом величин табл. 4)

$$\Delta H^\circ_T = 218\,550 - 3{,}36\,T + 0{,}0034\,T^2 - 0{,}0_5 12\,T^3 + \frac{135\,000}{T} \qquad (12)$$

$$\Delta F^\circ_T = 128\,550 + 7{,}736\,T \lg T - 0{,}00341\,T^2 + 0{,}601 \cdot 10^{-6}\,T^3 + \qquad (13)$$
$$+ \frac{67\,500}{T} - 79{,}32\,T.$$

Із (12) и (13) для стандартной температуры получаем для реакции (IV)

$$\Delta H^\circ_{298} = 218\,270 \text{ кал/моль}, \quad \Delta F^\circ_{298} = 200\,550 \text{ кал/моль}.$$

Аояма и Ока [2] дают для реакции диссоциации (реакция (V))

$$\Delta H^\circ_{298} = 96\,680 \text{ кал/моль}, \ \Delta F^\circ_{298} = 90\,240 \text{ кал/моль}.$$

Комбинируя величины для реакций (IV) и (V), получаем для реак- VI

$$\Delta H^\circ_{298} = -315\,230 \text{ кал}, \ \Delta F^\circ_{298} = -290\,790 \text{ кал}.$$

овпадение величин для реакции (VI) (образование $MnWO_4$ из эле- ов), полученных двумя путями, хорошее. Отсюда следует, что дан- теплоемкостей, использованные в работе Аояма и Ока, близки к которые были взяты для наших расчетов.

зяв среднее из двух величин, получаем:

$$Mn\,(\alpha) + W + 2\,O_2 = MnWO_4 \qquad (VI)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -31\,5520 \frac{\text{кал.}}{\text{моль}}, \quad \Delta F^\circ_{298} = -290\,570 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

Выводы

змерены константы равновесия восстановления вольфрамата мар- водородом при температуре 950—1100°.

ычислены свободная энергия и теплота образования $MnWO_4$, как температуре 950—1100°, так и для стандартных условий. Данные ысоких температур достаточно точны ($\pm 1\%$); данные для стан- ой температуры приближенны из-за отсутствия данных для теп- кости $MnWO_4$.

сковский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
5. IV. 1950

ЛИТЕРАТУРА

. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Вестник ГУ, № 6, 103, 1949.
. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Ландель. Практическое руководство неорганическому анализу, ОНТИ, 1935, Москва.
Aoyama Z. Oka. Science Rep. Tohoku Univ., 22, 824, 1933.
Chipman, Trans. Amer. Soc. Metals, 22, 385, 1934.
Ф. Бринке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы органических веществ, 1949.
Н. Крестовников и А. С. Шахов. Термодинамические и физико- мические свойства редких металлов, 1939.
. А. Киреев, Acta Phys.-Chim. 21, 1946.

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ОЗОНИДА КАЛИЯ

Г. С. Жданов и З. В. Звонкова

Озонид калия KO_3 является новым соединением, полученным в ла ратории неорганической химии Института им. Карпова в 1949 г. Предоставленный для исследования кристаллической структуры препа содержал, по данным анализа, KO_3 — 92,3%, KOH —5,5%.

Рентгеносъемки поликристаллических препаратов KO_3 проводил на Cu-излучении при температуре 0° С. Экспериментальные межплос стные расстояния d и интенсивности I приведены в таблице для 20 ли дебаеграммы KO_3. Интересные результаты получены при сравнении ре генограммы KO_3 и KN_3. Из 20 линий препарата KO_3 17 линий облад практически одинаковыми межплоскостными расстояниями с KN_3 Аналогия межплоскостных расстояний позволяет установить боль сходство элементарной ячейки KO_3 с тетрагональной ячейкой KN_3, которой $a = 6{,}094$ и $c = 7{,}056$ Å [3]. В пределах 0,01 Å размеры об элементарных ячеек совпадают.

При сравнении интенсивностей интерференций также обнаружено нес ненное сходство, позволяющее предположить, что ионы калия K^+ и п тральный атом кислорода иона O_3^- расположены подобно соответству

Таблица

Расчет дебаеграммы KO_3

KO_3			KN_3	
$d_{эксп.}$	$I_{эксп.}$	$I_{рассчит.}$	$d_{эксп.}$	$I_{эксп.}$
4,30	0,13	0,06	4,33	0,07
3,38	0,25	—	—	—
3,04	0,18	0,17	3,05	0,33
2,74	1,00	1,00	2,75	1,00
2,32	0,35	0,17	2,32	0,12
2,26	0,06	—	—	—
2,16	0,25	0,18	2,16	0,13
2,02	0,04	—	—	—
1,92	0,13	0,10	1,93	0,11
1,84	0,03	0,02	1,85	0,05
1,77	0,09	0,15	1,78	0,07
1,69	0,18	0,13	1,70	0,12
1,65	0,04	0,02	1,65	0,01
1,53	0,06	0,03	1,53	0,08
1,397	0,03	0,01	1,403	0,05
1,369	0,09	0,14	1,370	0,08
1,331	0,13	0,06	1,335	0,07
1,306	0,09	0,06	1,308	0,04
1,274	0,04	0,01	1,270	0,01
1,133	0,09	не рассчит.	1,139	0,04

шим атомам структуры KN_3. Координация в KN_3 аналогич таковой в хлористом цезии. Расчет интенсивностей интерференций п веден для ряда значений параметра x (0,13—0,18).

анные в таблице приведены для $x = 0{,}16$.
бращает на себя внимание отсутствие интерференций 121 ($d = 2{,}55$ Å), асивность которой зависит от рассеяния только крайними ато- кислорода иона O_3^-. Для возможной интерференции 121 должно $I_{рассчит.} = 0{,}20$. Вариация параметра x в вышеуказанных пределах ет заметного ослабления этой интерференции. Таким образом полное ество в структурах KO_3 и KN_3 не может быть констатировано из-за ствия интерференции 121, характерной для линейной конфигурации O_3^-. Линейное строение иона O_3^- не подтверждается расчетом интен- остей. Возможно, что пространственная группа KO_3 принадлежит нее симметричному кристаллическому классу, чем D_{4h}. Уточнение ения иона O_3^- по данным дебаеграммы KO_3 не производилось из-за утствия нескольких лишних линий ($d = 3{,}38$; $2{,}26$; $2{,}02$ Å), которые ндицируются в элементарных ячейках KO_3 и KO_2, и, повидимому, ются линиями примесей. Окончательный вывод о форме иона O_3^- жно дать намечаемое исследование монокристаллов KO_3.

ентгеновская съемка препарата KO_3, подвергнутого нагреванию до показала исчезновение линий препарата KO_3 и появление линий [4] в соответствии с реакцией термического разложения озонида я

$$KO_3 = KO_2 + {}^1/_2 O_2 \text{ [1]}.$$

ыражаем глубокую благодарность члену-корр. АН СССР И. А. Ка- овскому и Г. П. Никольскому за предоставление интересного объекта рентгеновского исследования и за совместное обсуждение получен- результатов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
19.VI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Казарновский, Г. П. Никольский, Т. Аблецова ДАН, 64, 69, 1949.
. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, Ind. a. Eng. Chem., , 503, 1938.
. B. Hendricks, L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 7, 2904, 1925.
3. И. Касаточкин, В. П. Котов, Журн. физ. химии, 8, 620, 1936; 7, 468, 1937.

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ

П. Л. Чу и С. С. Чин

Для определения скрытой теплоты испарения с успехом применяю различные эмпирические уравнения. Так, для вычисления скрытой тепл испарения при нормальной точке кипения можно пользоваться правил Трутона и Кистяковского. По одному известному значению скры теплоты испарения при помощи уравнения Ватсона [1] возможно вычисл скрытую теплоту испарения при любой температуре. Пользуясь урав нием Гордона [2] или видоизмененным методом Отмера *, оказывае возможным определить скрытую теплоту испарения любого веществ если известна теплота испарения стандартного вещества при той приведенной температуре. Использование уравнения Мейсснера [4] зволяет найти скрытую теплоту испарения, если известны приведен температура и давление, а также и коэффициенты сжимаемости. Исс дование работ Ватсона, Отмера, Гордона, Мейсснера и других авто показывает, что скрытая теплота испарения является функцией тол приведенной температуры и приведенного давления.

Авторами настоящей статьи сделана попытка составления общ уравнения, при помощи которого можно определить скрытую тепл испарения любого вещества при любой температуре, не прибегая к помо вспомогательных стандартных величин.

Вывод уравнения

По Ватсону [1]

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \left(\frac{1 - T_{r_1}}{1 - T_{r_2}}\right)^{0,38},$$

где λ_1 и λ_2 — молярные скрытые теплоты испарения одного вещест при различных приведенных температурах T_{r_1} и T_{r_2}, соответствен После преобразования уравнения (1) получаем

$$\frac{\lambda_1}{(1 - T_{r_1})^{0,38}} = \frac{\lambda_2}{(1 - T_{r_2})^{0,38}} = k,$$

где k — характеристическая постоянная данного вещества.

Если разделить уравнение (2) на критическую температуру данно вещества T_c, то получим

$$\frac{\lambda_1}{T_c(1 + T_{r_1})^{0,38}} = \frac{\lambda_2}{T_c(1 - T_{r_2})^{0,38}} = \frac{k}{T_c} = K$$

или

$$\frac{\lambda}{T_c} = K(1 - T_r)^{0,38}.$$

* Метод Отмера правильнее называть методом Киреева, так как последн автор предложил его на 9 лет раньше: Журн. общ. химии, 3, 622, 1933. *Редакц*

аналогично для другого вещества имеем

$$\frac{\lambda'}{T'_c} = K' (1 - T'_r)^{0,38}. \tag{3a}$$

ле деления уравнения (3) на уравнение (3а) при той же приведенной ературе приходим к выражению, являющемуся видоизмененным нением Гордона [2]

$$\frac{\frac{\lambda}{T_c}}{\frac{\lambda'}{T'_c}} = \frac{K}{K'} = \text{const}. \tag{4}$$

По видоизмененному выражению Отмера [3]:

$$\frac{\frac{\lambda}{T_c}}{\frac{\lambda'}{T'_c}} = \frac{\lg p_r}{\lg p'_r}, \tag{5}$$

p_r и p'_r — приведенные давления паров двух различных веществ при ой и той же приведенной температуре $T_r = T'_r$. Тогда, приравнивая ли (5), имеем

$$\frac{K}{K'} = \frac{\lg p_r}{\lg p'_r} \tag{6}$$

$$K = K' \frac{\lg p_r}{\lg p'_r}. \tag{6a}$$

ле подстановки уравнения (6а) в уравнение (3) получим

$$\frac{\lambda}{T_c} = K' \frac{\lg p_r}{\lg p'_r} (1 - T_r)^{0,38}, \tag{7}$$

K' — характеристическая постоянная стандартного вещества и p'_r — ление пара стандартного вещества.

Далее, по ван-дер-Ваальсу [5]

$$\lg p'_r = A' \left(1 - \frac{1}{T'_r}\right), \tag{8}$$

A' — характеристическая постоянная стандартного вещества. Подвляя уравнение (8) в уравнение (7), приходим к выражению

$$\frac{\lambda}{T_c} = K' \frac{\lg p_r}{A' \left(1 - \frac{1}{T'_r}\right)} (1 - T_r)^{0,38} \tag{9}$$

$$\lg p_r = \frac{A' \lambda}{K' T_c (1 - T_r)^{0,38}} \left(1 - \frac{1}{T'_r}\right). \tag{10}$$

о уравнение соответствует уравнению Мейсснера [4]:

$$\lg p_r = \frac{\lambda}{T_c (z_g - z_l) R} \left(1 - \frac{1}{T'_r}\right), \tag{11}$$

е z_g и z_l — коэффициенты сжимаемости газа и жидкости.

Таблица 1

Вещество	Формула	T_c, °К	p_c, атм.	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$p_r = \frac{p}{p_c}$	$\frac{\lambda}{T_c}$ вычисл.	по литер.	по Ватсону	по Отмеру	по Гордону
Вода	H_2O	647	217,7	0,421	0,0000276	17,98	16,58	16,89		
				0,438	0,0000555	17,82	16,40	16,68		
				0,454	0,000106	17,60	16,25	16,52		
				0,469	0,000192	17,29	16,10	16,31		
				0,485	0,000335	16,98	15,95	16,14		
				0,499	0,00056	16,70	15,82	15,96		
				0,515	0,00090	16,40	15,65	15,76		
				0,530	0,00144	16,11	15,51	15,61		
				0,546	0,00215	15,90	15,32	15,39		
				0,561	0,00317	15,60	15,16	15,20		
				0,576	0,0046	15,31	15,02	15,02		
				0,592	0,00648	15,10	14,84	14,78		
				0,608	0,0090	14,87	14,62	14,55		
				0,622	0,0122	14,55	14,44	14,35		
				0,639	0,0164	14,38	14,20	14,10		
				0,653	0,0216	14,01	14,00	13,89		
				0,670	0,0279	13,50	13,76	13,64		
				0,685	0,0358	13,59	13,45	13,38		
				0,700	0,0454	13,29	13,33	13,14		
				0,717	0,0570	13,07	13,15	12,86		
				0,732	0,0706	12,78	12,90	12,58		
				0,748	0,0866	12,51	12,61	12,30		
				0,763	0,1052	12,21	12,35	12,02		
				0,778	0,127	11,89	12,07	11,72		
				0,795	0,152	11,63	11,72	11,37		
				0,810	0,180	11,66	11,40	10,82		
				0,825	0,213	10,90	11,05	10,55		
				0,840	0,250	10,50	10,65	10,36		
				0,856	0,290	10,18	10,24	9,94		
				0,872	0,338	9,59	9,79	9,52		
				0,886	0,390	9,25	9,32	9,11		
				0,902	0,448	8,76	9,00	[illegible]		

Вещество	Формула	T_c, °K	p_c, атм.	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$p_r = \frac{p}{p_c}$	λ_c вычисл.	λ_c по литер.	λ_c по Ватсону	λ_c по Отмеру	λ_c по Гордону
				0,933	0,584	7,75	7,52	7,45		
				0,948	0,633	7,02	6,80	6,76		
				0,965	0,751	6,46	5,91	5,82		
				0,980	0,847	5,45	4,80	4,72		
				0,995	0,955	3,51	2,88	2,76		
				1,000	1,000	0,0	0,0	0,0		
Углекислота	CO_2	304,1	73,0	0,640	0,014	15,02	19,94	19,94	14,8	12,4
				0,800	0,193	10,61	10,78	16,00	10,43	10,12
				0,899	0,470	7,82	8,08	12,31	8,30	7,66
				0,965	0,772	5,80	5,07	8,20	5,28	5,15
				0,996	0,975	2,26	1,73	3,59	1,58	2,51
Двуокись серы	SO_2	430,2	77,7	0,495		15,72	19,55	15,61	15,30	15,05
				0,610	0,013	13,91	14,12	14,12	13,55	13,80
				0,750	0,105	11,60	10,98	11,95	11,60	11,96
Сероуглерод	CS_2	546,0	76,0	0,500		13,60	12,50	11,86	12,95	13,30
				0,584	0,013	12,70	11,77	11,77	12,45	12,50
				0,645	0,035	11,91	11,00	11,10	11,85	11,86
				0,720	0,091	11,01	10,00	10,15	11,50	10,90
Бензол	C_6H_6	561,5	47,7	0,480		14,51	14,90	14,90	14,20	14,68
				0,557		14,20	13,92	14,02	13,90	14,03
				0,628	0,021	13,02	13,10	13,10	12,65	13,24
				0,771	0,146	10,81	10,90	10,91	10,89	11,27
				0,877	0,400	8,61	8,62	8,55	8,65	8,90
				0,950	0,700	6,30	6,07	6,10	5,92	6,28
Толуол	C_7H_8	593,6	41,6	0,642	0,024	13,21	13,43		12,90	13,55
Бромбензол	C_6H_5Br	670,0	44,6	0,640	0,022	13,51	13,50		13,31	
Хлорбензол	C_6H_5Cl	632,0	44,6	0,638	0,022	13,42	13,70		13,20	13,25
Анилин	C_6H_7N	699,0	52,4	0,650	0,019	14,30	13,80		14,45	
Метиланилин	C_7HgN	702,0	51,3	0,663	0,019	15,01	14,62		14,82	
м-Крезол	C_7H_8O	705,0	45,0	0,672	0,022	15,02	15,40		14,65	
Бензонитрил	C_7H_5N	699,0	41,6	0,662	0,024	13,91	12,93		13,92	
Пиридин	C_5H_5N	617,0	60,0	0,626	0,016	13,70	13,70		13,40	10,51
Метан	CH_4	190,5	45,8	0,599	0,022	11,90	11,62		11,70	12,73

Таблица 1 (продолжение)

Вещество	Формула	T_c, °K	p_c, атм.	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$p_r = \frac{p}{p_c}$	$\frac{\lambda}{T_c}$ вычисл.	по литер.	по Ватсону	по Отмеру	по Гордону
н-Бутан	C_4H_{10}	426,0	36,0	0,640	0,028	12,51	12,50		12,41	12,42
изо-Бутан	C_4H_{10}	407,0	37,0	0,646	0,027	12,90	12,51		12,82	
н-Гексан	C_6H_{14}	507,8	29,5	0,672	0,034	13,22	13,45		13,01	
н-Гептан	C_7H_{16}	539,8	26,8	0,685	0,037	13,43	14,10		13,30	
Метиловый спирт	CH_4O	513,0	78,7	0,532	0,0006	18,40	17,75	18,61	17,60	18,33
				0,658	0,013	16,15	16,40	16,40	16,55	16,40
				0,765	0,080	13,83	14,20	14,22	13,90	14,56
				0,885	0,335	10,82	10,91	10,80	10,85	10,90
				0,961	0,715	7,00	6,85	7,21	6,09	7,25
Этиловый спирт	C_3H_8O	516,1	63,1	0,529	0,000285	20,00	19,62	21,22	19,40	19,92
				0,645	0,00729	17,54	18,80	19,03	17,45	18,10
				0,680	0,016	16,63	18,30	18,30	16,41	17,15
				0,761	0,067	14,64	16,21	16,41	14,80	15,80
				0,877	0,308	11,05	12,13	12,72	11,10	12,35
				0,955	0,671	7,60	7,68	8,68	7,02	8,32
				0,995	0,949	4,04	3,41	3,76	3,26	3,69
Пропиловый спирт	C_3H_8O	536,7	49,95	0,690	0,020	16,34	18,40	18,40	15,80	17,50
				0,806	0,138	12,94	14,38	15,40	13,11	14,90
				0,919	0,490	9,13	9,50	11,03	8,79	10,71
				0,955	0,690	7,06	7,06	8,86	6,54	8,47
				0,993	0,945	3,52	3,72	4,33	3,54	3,75
н-Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	560,0	48,4	0,698	0,021	16,73	18,70		15,70	17,65
Хлористый метил	CH_3Cl	416,1	65,8	0,598	0,015	12,80	12,44		12,30	12,43
Хлороформ	$CHCl_3$	536,0	48,0	0,508	0,00174	14,50	14,42	14,51	14,01	14,40
				0,623	0,021	12,83	13,12	13,12	12,60	13,22
				0,695	0,067	11,40	12,26	12,10	11,61	12,23
Четыреххлористый углерод	CCl_4	556,1	45,0	0,490	0,00115	14,70	14,38	14,45	13,50	13,82
				0,628	0,022	12,80	12,82	12,82	12,80	12,45
				0,706	0,070	11,70	11,67	11,72	12,33	11,54
				0,815	0,231	9,90	9,82	9,83	10,00	9,81
				0,922	0,573	7,48	7,06	7,07	[illegible]	[illegible]

Вещество	Формула	T_c, °K	P_c, атм.	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$p_r = \frac{p}{p_c}$	$\overline{T_c}$ вычисл.	по литер.	по Ватсону	по Отмеру	по Гордону
Цианистый водород	CHN	456,5	50,0	0,641	0,020	13,80	12,53		13,52	
Ацетонитрил	C_2H_3N	457,7	47,7	0,644	0,021	13,80	13,05		13,74	
Этиламин	C_2H_7N	456,2	55,5	0,632	0,018	13,73	14,40		13,50	
Ди-н-пропиламин	$C_6H_{15}N$	550,0	31,0	0,691	0,032	14,20	13,92		14,32	
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	594,6	57,2	0,658	0,017	15,00	9,78	9,78	14,82	
				0,762	0,088	13,11	8,92	8,52	13,35	
				0,830	0,199	11,80	8,20	7,48	11,95	
н-Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	612,5	53,0	0,675	0,019	15,60	11,95		15,55	
Метиловый эфир муравьиной кислоты	$C_2H_4O_2$	487,0	59,15	0,625	0,017	13,64	13,90		13,34	
Метиловый эфир уксусной кислоты	$C_3H_6O_2$	506,7	46,3	0,651	0,022	14,03	14,40		14,01	
Этиловый эфир н-масляной кислоты	$C_6H_{12}O_2$	566,0	30,0	0,691	0,033	14,04	15,31		14,20	
Этиловый эфир пропионовой кислоты	$C_5H_{10}O_2$	545,9	33,0	0,677	0,030	13,94	15,00		13,81	
Этиловый эфир	$C_4H_{10}O$	466,8	35,5	0,584	0,00668	14,70	14,70	14,34	14,35	14,20
				0,657	0,028	13,22	13,32	13,32	13,10	13,31
				0,755	0,111	11,50	11,50	11,70	11,71	11,80
				0,841	0,277	9,75	9,75	9,95	9,87	10,14
				0,926	0,585	7,88	7,04	7,45	6,95	7,48
				0,970	0,813	5,18	4,74	5,28	4,62	5,27
Ацетон	C_3H_6O	508,0	47,0	0,537	0,002	15,60	15,43	14,44	15,10	
				0,648	0,021	14,02	14,22	14,22	13,80	
				0,734	0,078	12,45	12,90	12,80	12,50	
Аммиак	NH_3	405,4	111,5	0,561	0,00485	14,50	14,07		14,00	14,15
				0,672	0,038	12,78	12,68		12,55	12,84
				0,795	0,179	10,63	10,54		10,71	10,95
Закись азота	N_2O	309,5	71,7	0,786	0,185	10,00	9,68		10,20	
				0,882	0,436	8,03	8,36		8,59	
				0,980	0,874	4,32	3,28		3,82	
Окись углерода	CO	134,0	35,0	0,604	0,029	11,10	10,53		11,04	
Сероводород	H_2S	373,4	88,9	0,566	0,011	12,40	12,08		12,00	
Хлористый водород	HCl	324,4	81,6	0,580	0,012	12,60	11,93		12,35	
Хлорное олово	$SnCl_4$	591,7	37,9	0,650	0,027	13,12	13,35		13,20	

После упрощения уравнения (9) получаем, полагая $T_r = T'_r$,

$$\frac{\lambda}{T_c} = -\frac{K'}{A'} \lg p_r \frac{T_r}{(1-T_r)^{0,62}} \cdot \quad (1$$

Для любых двух различных веществ

$$\frac{\lg p'_r}{\lg p_r} = \frac{A'}{A}, \quad (1$$

как это и следует по ван-дер-Ваальсу [5]. Приравнивая уравнение (1 уравнению (13), имеем $\frac{A'}{A} = \frac{K'}{K}$ или $\frac{K'}{A'} = \frac{K}{A}$. Таким образом, величи $\frac{K'}{A'}$ является универсальной постоянной для любого вещества.

При выражении молярной скрытой теплоты испарения в калори на грамм-моль, а критической температуры в °К, величина отношен $\frac{K'}{A'}$ будет равна 6,7. Тогда получим наиболее общее выражение д скрытой теплоты испарения:

$$\frac{\lambda}{T_c} = -6,7 \lg p_r \frac{T_r}{(1-T_r)^{0,62}}. \quad (1$$

Приложимость уравнения

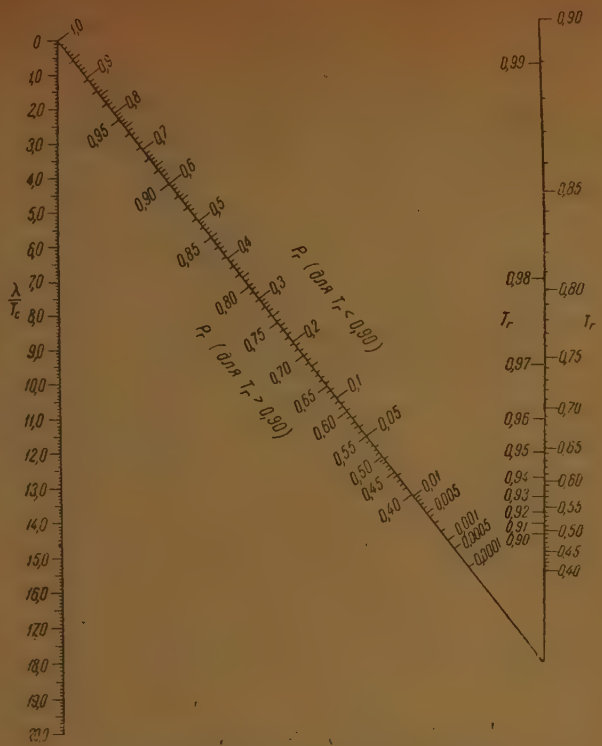
Для проверки уравнения (14) были использованы данные, заимств ванные из справочных таблиц, причем для удобства сравнения в прил гаемой к настоящей статье таблице приведены значения отношен $\frac{\lambda}{T_c}$ как вычисленные по эмпирическим уравнениям, так и имеющие в литературе. Необходимо отметить, что значения отношения $\frac{\lambda}{T_c}$ Ватсону вычислялось при помощи уравнения

$$\frac{\frac{\lambda}{T_c}}{\left(\frac{\lambda}{T_c}\right)_b} = \frac{(1-T_r)^{0,38}}{(1-T_{r_b})^{0,38}},$$

где величина $\left(\frac{\lambda}{T_c}\right)_b$ взята по литературным данным. При вычислен видоизмененной величины по Отмеру и по Гордону в качестве ста дартного вещества (вещества сравнения) была взята вода.

Обсуждение результатов и заключение

Вышеприведенная таблица показывает, что обычно уравнение (14) да ошибку меньше 5% и его точность во всяком случае не меньше точнос любого другого из ранее применявшихся методов. Но, помимо это уравнение обладает рядом преимуществ. 1) Оно может быть использова для определения молярной скрытой теплоты испарения любого вещест при любой температуре, причем отпадает необходимость знания конста стандартного вещества. 2) Излишним также оказывается применен диаграмм для нахождения величин S_r, коэффициентов сжимаемос и т. д. 3) Уравнения Ватсона, Гордона, Отмера и Мейсснера легко мог быть связаны с предлагаемым уравнением. Большим удобством являет также то, что для практического пользования новым уравнением мож применять номограмму (см. рисунок).



Молярная скрытая теплота испарения

Выводы

Для вычисления молярной скрытой теплоты испарения λ любого ества при любой приведенной температуре T_r и при любом приведен- давлении p_r предложено обобщенное уравнение

$$\frac{\lambda}{T_c} = -6{,}7 \lg p_r \frac{T_r}{(1-T_r)^{0,62}},$$

орое дает ошибку обычно не более 5%.

Национальный университет провинции Чжэцзян.
Ханчжоу, Китайская народная республика

Поступила
15. VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

K. Watson, Ing. Eng. Chem., **23**, 360, 1931; **35**, 398, 1943.
D. H. Gordon, Докторская диссертация, Университет в Висконсине, 1942; Ind. Eng. Chem., **35**, 851, 1943.
D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem. **34**, 1072, 1942.
W. Meissner, Ind. Eng. Chem., **33**, 1440, 1941.
S. Glasstone, Textbook of Physical Chemistry, New York, 1947.

ОБОБЩЕННАЯ p-V-T-ДИАГРАММА ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И РЕАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

П. Л. Чу и С. С. Чин

Графическое изображение

Для одного моля реального газа измеренное соотношение между ве чинами p, V и T может быть написано в виде:

$$pV = zRT.$$

Это уравнение можно написать в приведенной форме в соответств с видоизмененным законом соответственных состояний, предложенн Су [1]:

$$p_r V_r' = zT_r,$$

где p_r — приведенное давление $= \frac{p}{p_c}$, V_r' — идеальный приведенный объем $= \frac{V}{V_{c_i}} = \frac{V}{\left(\frac{RT_c}{p_c}\right)}$, T_r — приведенная температура $= \frac{T}{T_c}$.

Коэффициент сжимаемости z является, как известно, функцией пр веденной температуры и приведенного давления

$$z = f(p_r, T_r),$$

и на основании этого вышеуказанное уравнение можно написать в вид

$$F(p_r, V_r', T_r) = 0. \quad (1)$$

Различными исследователями уравнение (1) аналитически выражало разными способами, а именно:

1. В виде обобщенного уравнения состояния ван-дер-Ваальса [1]:

$$\left(p_r + \frac{0{,}422}{V_r'^2}\right)(V_r' - 0{,}125) = T_r, \quad (2)$$

которое сохраняет свою справедливость до $V_r' = 0{,}3$.

2. В виде обобщенного уравнения состояния Су [1]

$$\left(p_r + \frac{0{,}472}{V_r'^2}\right)\left(V_r' - \frac{0{,}160\,(V_r' + 0{,}190)}{V_r' + 0{,}160\left(1 + \frac{0{,}190}{V_r'}\right)}\right) = T_r, \quad (3)$$

которое справедливо до $V_r' = 0{,}15$.

3. В виде обобщенного уравнения состояния Витти — Бриджмена:

$$p_r = \frac{T_r\left(1 - \frac{0{,}05}{V_r' T_r^3}\right)}{V_r'^2}\left[V_r' + 0{,}18764\left(1 - \frac{0{,}03833}{V_r'}\right)\right] - \frac{0{,}4758 - \left(1 - \frac{0{,}112}{V_r'}\right)}{V_r'^2}, \quad (4)$$

которое справедливо до $V_r' = 0{,}3$.

В виде обобщенного уравнения состояния Дитеричи:

$$p_r = \frac{T_r}{V'_r - 0{,}135} \cdot e^{-\frac{0{,}541}{T_r V'_r}}, \qquad (5)$$

ое справедливо до $V_r = 1{,}0$.

торы настоящей статьи предлагают следующее эмпирическое урав- состояния типа приведенного уравнения ван-дер-Ваальса [1]

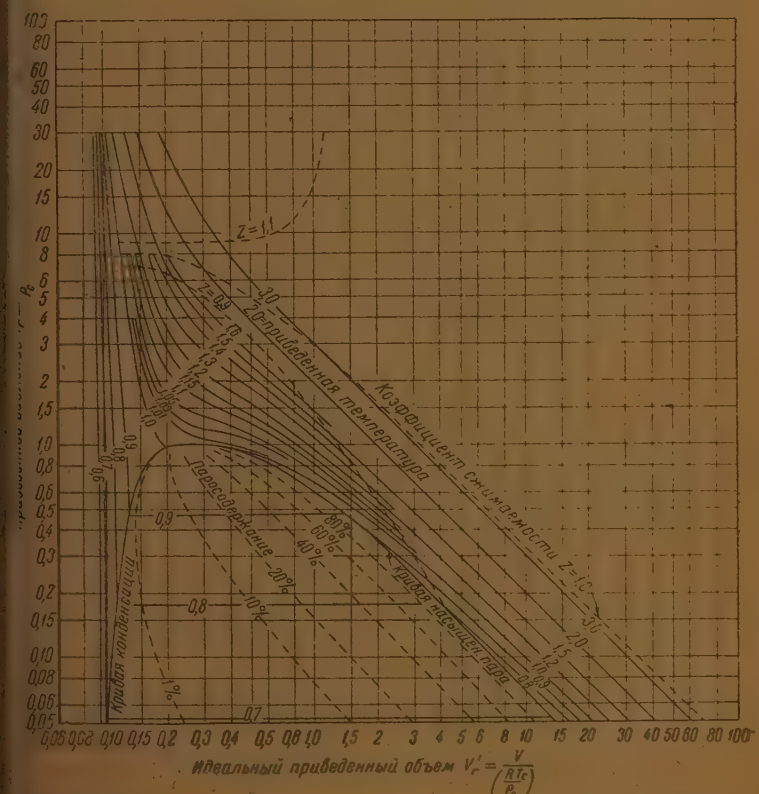
$$\left(\frac{0{,}422}{V'^2_r}\right)\left[V'_r - \left(\frac{0{,}0695 + 0{,}02T_r + 0{,}097T_r^{100}}{1 + T_r^{100}}\right)\left(1 + \frac{0{,}29\left(6V'_r\right)^6}{1 + \left(6V_r\right)^6}\right)\right] = T_r, \qquad (6)$$

ое сохраняет справедливость во всем интервале идеальных приве- х объемов. Для выражения соотношений параметров p-V-T реаль- кидкостей Ватсон [2] предложил следующее уравнение:

$$v_1\omega_1 = v_2\omega_2,$$

$_1$, v_2 — молярные объемы жидкости, ω_1, ω_2 — коэффициенты расши- жидкости при p_{r_1}, T_{r_1} и p_{r_2}, T_{r_2} соответственно. В критической $p_r = 1$ и $T_r = 1$, $\omega = 0{,}044$ и тогда последнее уравнение приобре- вид:

$$v\omega = v_c\omega_c = v_c \cdot 0{,}044$$


Коэффициент сжимаемости Z=1,0
Z=1,1
Z=0,9
Z=0,8
Z=0,7
Z=1,2
Z=1,3
Z=1,4
Z=1,5
Z=1,6
Z=1,8
Z=2,0
Z=3,0
Z=1,5
Z=1,2
Z=1,1
Z=0,9
Z=0,8
Z=0,7
Z=0,6
Z=0,5
Z=0,4
Z=0,3
Z=0,2
Z=0,1
Z=0,05
Z=0,02
Z=0,01
Z=0,005
Z=0,001
Z=0,0005
Z=0,0001
Z=0,00005
Z=0,00001
Z=0,000005
Z=0,000001
Z=0,0000005
Z=0,0000001
Z=0,00000005
Z=0,00000001
Z=0,00000005
Z=0,00000001
Z=0,00000005
Z=0,00

или

$$\omega \cdot \frac{v}{v_{c_i}} = 0{,}044 \frac{v_c}{v_{c_i}}$$

или

$$v_r' \omega = \frac{0{,}044}{r_c},$$

где $\omega = f(p_r, T_r)$ r_c — критическое отношение, равное 3,7 для больш ства нормальных жидкостей.

Следовательно, можно написать, что

$$F'(p_r, V_r', T_r) = 0.$$

До настоящего времени еще не было предложено удовлетворительн уравнения, которое выражало бы вышеуказанную функциональную за симость, за исключением уравнения (6).

При технологических расчетах было бы затруднительно и нецел образно решать эти уравнения или же пользоваться какой-либо диагр мой, построенной на основании частного уравнения. Поэтому авт настоящей статьи считают оправданным предложить вниманию чита лей полную обобщенную диаграмму соотношений параметров p-V-T реальных газов и реальных жидкостей (см. рисунок).

При построении этой диаграммы величины коэффициента сжимае сти z были заимствованы из диаграммы, построенной Ватсоном и С том [3], а величины ω — из диаграммы, построенной Ватсоном [2].

Следует иметь в виду, что при применении этой диаграммы д вычисления плотности или молярного объема жидкости, величина к тического отношения r_c которой отлична от 3,7, необходимо найден значение параметра умножить на $\frac{3{,}7}{r_c}$. Значения критических отношен для различных веществ приведены в табл. 1.

Кривые кипения и конденсации

В 1881 г. ван-дер-Ваальс предложил следующее эмпирическое со ношение между давлением пара и температурой

$$\lg p_r = 3{,}0 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right).$$

Это уравнение дает сравнительно точные результаты, если величи приведенного давления больше 0,1. Графическое сочетание уравнения с уравнениями (1) и (7) позволило получить обобщенные кривые кипен и конденсации, представленные на том же чертеже.

Условия идеального состояния

Графическое сочетание уравнения

$$p_r V_r' = z T_r$$

с уравнением (1) при z, равном 1,0; 1,1 и 0,9, дает три кривых, н несенных на том же чертеже. Внутри области, ограниченной кривы $z = 1{,}1$ и $z = 0{,}9$ газ можно считать идеальным и пользоваться урав нием $p_r V_r' = T^r$, дающим в этом случае отклонения не больше 10%.

Авторы выражают свою благодарность Я. Ченгу за вычерчиван диаграммы.

Таблица 1

Вещество	p, атм.	T, °K	$r_c = \frac{RT_c}{p_c V_c}$
А. Критическое отношение меньше 3,5			
н	48,0	151	3,43
углерод	76,0	546	3,42
ь углерода	35,0	134	3,37
й	2,26	5,1	3,21
род	12,8	33,1	3,28
н	45,8	190,5	3,44
	25,9	44,3	3,37
	33,5	125,9	3,42
ород	49,7	154,2	3,41
Б. Критическое отношение между 3,5 и 3,9			
илен	62,0	309	3,63
ол	47,7	561,5	3,76
бензол	44,6	670	3,83
кислота	73,0	304,1	3,58
рехлористый углерод	45,0	556,1	3,69
)	76,1	417	3,63
обензол	44,6	632	3,78
логексан	40,4	554	3,61
лордифторметан	39,56	384,5	3,66
пламин	36,2	496,5	3,79
ютил	24,5	550	3,83
зопропил	30,6	500,4	3,76
	48,8	305,1	3,58
бутират	30	566	3,68
ористый этил	52	460,2	3,72
ен	50,9	282,7	3,58
ювый эфир	35,5	466,8	3,67
формиат	46,65	508,3	3,88
изобутират	30	553	3,6
меркаптан	54,2	498,5	3,66
метиловый эфир	43,4	437,7	3,73
пропиловый эфир	32,1	500,4	3,76
сульфид	39,1	556,8	3,62
рбензол	44,6	559	3,8
ан	26,8	539,8	3,86
ан	29,5	507,8	3,84
ристый водород	81,6	324,4	3,74
бензол	44,6	721	3,8
бутилацетат	31,0	561	3,6
ентан	32,8	460,8	3,75
лбутират	34,2	554,3	3,90
ристый метил	65,8	416,1	3,81
иловый эфир	52,0	399,9	3,7
илизобутират	33,7	540,5	3,89
илмеркаптан	71,4	469,8	3,64
илсульфид	54,6	502,9	3,73
ивалерпат	32,0	567	3,5
сь азота	65,0	179	3,91
ись азота	71,7	309,5	3,62
ан	24,6	569	3,89
тан	33,0	470,2	3,76
ген	56,0	455	3,5
фористый водород	64,0	324	3,66
пилформиат	40,1	537,8	3,86
рное олово	37,0	591,7	3,74
окись серы	77,7	430,2	3,7
хокись серы	83,6	491,3	3,8

Таблица 1 (продолжени

Вещество	p, атм.	T, °K	$r_c = \frac{RT}{P_c V}$
Толуол	41,6	593,6	3,71
Триэтиламин	30,0	535	3,63
Ксенон	58,2	289,6	3,58
Критическое отношение выше 3,9			
Уксусная кислота	57,2	594,6	4,98
Ацетон	47,0	508	4,1
Аммиак	111,5	405,4	4,12
Этилацетат	37,8	523,1	5,4
Этиловый спирт	63,1	516	4,0
Этилпропионат	33,0	545,9	3,96
Цианистый водород	50,0	456,5	5,55
Метилацетат	46,3	506,7	3,94
Метиловый спирт	78,7	513	4,55
Метилформиат	59,15	487	4,78
Метилпропионат	39,3	530,1	3,93
Пропионовая кислота	53,0	612,5	4,03
Пропиловый спирт	50,0	536,7	3,99
Пропилацетат	32,9	549,2	3,96
Пропионитрил	41,3	564,2	4,9
Вода	217,7	647	5,44

Выводы

Построена полная диаграмма обобщенных p-V-T соотношений реа ных газов и реальных жидкостей, включающая обобщенные кри насыщенного пара и кривые конденсации, а также охватывающая ус вия идеального состояния.

Национальный университет провинции Чжэцзян,
Ханчжоу, Китайская народная республика

Поступила
15. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Su, Ind. Eng. Chem., 38, 800, 1946.
2. K. Watson, Ind. Eng. Chem., 35, 398, 1943.
3. K. Watson a. Smith, Nat. Petroleum News, июль, 1936.

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И РЕАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

С. С. Чин и П. Л. Чу

Для передачи соотношений, существующих между параметрами *р-* ' газов и жидкостей, было предложено значительное число уравне- . Однако лишь немногие из них могут быть преобразованы в приведен-) форму, основанную на законе соответственных состояний, и ни одно них не может быть применено и для газообразного и для жидкого тояний на всем интервале температур и давлений. До сего времени внение ван-дер-Ваальса $\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$ является одним из более известных уравнений, поскольку его вывод легко понятен и оно о лежит в основе закона соответственных состояний. Введя представ- ие об идеальном приведенном объеме: $V_r'=\frac{V}{V_{c_i}}=\frac{V}{\left(\frac{RT_c}{p_c}\right)}$, Су [1] образовал уравнение ван-дер-Ваальса в приведенную форму:

$$\left(p_r+\frac{\alpha}{V_r'^2}\right)(V_r'-\beta)=T_r, \qquad (1)$$

$\alpha = 0{,}422$, $\beta = 0{,}125$.

Вышеприведенное уравнение вполне удовлетворительно — с ошибкой ьше 2% — передает свойства вещества при принятых обобщенных аметрах вплоть до значения V_r', равного 0,3. При более низких значе- х V_r' оно становится непригодным. Непригодность уравнения в этих овиях приписывается тому, что неправильно считать действительный ем молекул b постоянным (или же считать постоянным идеальный при- енный эффективный объем, β). Полагая, что величина β является кцией V_r', Су [1] получил эмпирическое уравнение, интервал примени- ти которого достигает значения $V_r'=0{,}15$, но которое при меньших чениях V_r' снова становится непригодным. Если же величину β пред- вить как функцию и V_r' и T_r, то можно получить видоизмененную форму внения ван-дер-Ваальса, сохраняющую свою справедливость во всем ервале значений V_r'.

Обобщенное уравнение состояния

Авторы эмпирическим путем нашли зависимость β от V_r' и T_r. Эту зави- ость можно написать в виде:

$$\beta = cd,$$

$$c=\frac{0{,}0695+0{,}02\,T_r+0{,}097\,T_r^{100}}{1+T_r^{100}},$$

$$d=1+\frac{0{,}29\left(6V_r'\right)^6}{1+\left(6V_r'\right)^6}.$$

В результате получается следующее обобщенное уравнение состоя

$$\left(p_r + \frac{0{,}422}{V_r'^2}\right)\left[V_r' - \left(\frac{0{,}0695 + 0{,}02\,T_r + 0{,}097\,T_r^{100}}{1 + T_r^{100}}\right)\left(1 + \frac{0{,}29\,(6V_r')^6}{1 + (6V_r')^6}\right)\right] = T$$

где $p_r = \frac{p}{p_c}$; $T_r = \frac{T}{T_c}$; для газов $V_r = \frac{V}{\left(\frac{RT_c}{p_c}\right)}$;

для жидкостей $V_r = \frac{V}{V_c} \cdot \frac{1}{37}$

$$\left(V_r' = \frac{V}{\left(\frac{RT}{p_c}\right)} = \frac{V}{V_c} \cdot \frac{V_c}{\left(\frac{RT_c}{p_c}\right)} \text{ и } \frac{V}{\left(\frac{RT_c}{p_c}\right)} = \frac{1}{3{,}7}\right).$$

Приложимость уравнения

Если величина T_r больше единицы, то речь идет о газообразном с стоянии, и член c уравнения (2) можно считать равным 0,097. При знач ниях V_r', превышающих 0,3, член d уравнения (2) равен 1,29 и тогда β = 0,125. Следовательно, уравнение (3) становится видоизмененным пр веденным уравнением ван-дер-Ваальса.

В тех случаях, когда величина $V_r' < 0{,}3$, уравнение вполне прил жимо и, как видно из табл. 1, дает ошибку меньше 10% по отношени к p_r и ошибку, обычно не превышающую 2%, по отношению к V_r'.

Таблица 1

V'_r \ T_r	1,00		1,2		1,5		2,00	
	p_r выч.	p_r эксп.	p_r выч.	p_r эксп.	p_r выч.	p_r эксп.	p_r выч.	p_r эксп
0,30	0,83	1,00	2,06	2,20	3,73	4,00	6,70	6,80
0,20	1,02	1,05	4,04	3,55	7,66	7,00	13,82	13,50
0,15	2,00	2,40	8,50	8,00	15,20	15,00	27,10	27,50
0,13	6,25	6,00	17,30	14,00				
0,12	13,30	12,00	21,10	20,00				

Приведенные в табл. 1 экспериментальные значения p_v заимствов ны из обобщенной диаграммы p-V-T соотношений, построенной Ч и Чином [2].

Уравнение (3) сохраняет свою справедливость (как и для газов) и дл жидкостей под высоким давлением. В табл. 2 приведены вычислени и экспериментальные величины приведенных давлений.

В случае жидкостей, находящихся под небольшим давлением, не р комендуется применять уравнение (3) для вычисления p_r по известны V_r' и T_r, так как p_r представляет собой очень маленькую величину по сра нению с членом $\frac{0{,}422}{V_r'^2}$. Аналогично, нам не удавалось найти точную вел чину p_r по известным V_r' и T_r при помощи ω-диаграммы. Однако вычисле ная по уравнению (3) величина V_r' почти точно совпадает с принятым обо

Таблица 2

T_r / V'_r	0,6		0,7		0,8		0,9	
	p_r выч.	p_r эксп.	p_r выч.	p_r эксп.	p_r выч.	p_r эксп.	p_r выч.	p_r эксп.
0,115							4,1	4,0
0,110							8,8	8,0
0,105					5,8	4,0	16,8	15,0
0,100			2,9	3,0	17,0	20,0	36,0	30,0
0,0975			9,4	8,0	28,2	30,0		
0,095	1,3	1,5	19,9	20,0				

ным значением параметра — именно с ошибкой, обычно не превышаю-і 2%. При $T_r = 0$ правая часть уравнения (3) становится равной ію, а $V'_r = \beta = 0{,}0695$. Это предельное значение V'_r вполне соответ-ует значению V'_r, вычисленному при помощи ω-диаграммы и равному 682.

Авторы приносят благодарность Я. Ченгу за помощь при проведении ислений.

Выводы

Предложено эмпирическое обобщенное уравнение типа приведенного івнения ван-дер-Ваальса, которое удовлетворительно описывает свой-а как реальных газов, так и реальных жидкостей.

Национальный университет провинции Чжэцзян
Ханчжоу. Китайская народная республика

Поступила
15.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

Su, Ind. Eng. Chem. 38, 800, 1946.
П. Л. Чу и С. С. Чин, Журн. физ. химии, 25, 110, 1951.

ОБОБЩЕННОЕ СООТНОШЕНИЕ ДЛЯ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ, ОСНОВАННОЕ НА ОБОБЩЕННОМ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И РЕАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕ

С. С. Чин и П. Л. Чу

Обобщенное соотношение

Авторами настоящей статьи недавно было выведено обобщенное ура нение состояния для реальных газов и для реальных жидкостей [1]

$$\left(p_r+\frac{0,422}{V_r'^2}\right)(V_r'-\beta)=T_r,$$

причем в основу вывода было положено предположение, что идеальны приведенный эффективный объем молекул β является функцией T_r V_r', а именно:

$$\beta=\left(\frac{0,0695+0,2T_r+0,097T_r^{100}}{1+T_r^{100}}\right)\left(1+\frac{0,29\,(6V_r')^6}{1+(6V_r')^6}\right).$$

Тепло, необходимое для испарения одного моля нормальной жидкости расходуется на совершение следующих трех процессов.

1. На увеличение эффективного объема молекул, т. е. на расшире ние против общего давления:

$$RT_c\left(p_r+\frac{0,422}{V_{r_l}'}\right)(\beta_g-\beta_l).$$

2. На внешнюю работу против давления насыщенного пара:

$$RT_c p_r(V_{r_g}'-V_{r_l}').$$

3. На расширение против внутреннего давления, обусловленного взаимодействием молекул:

$$RT_c\int\limits_{V_{r_l}'}^{V_{r_g}'}\frac{0,422}{V_r'^2}\,dV_r'.$$

Все три члена $\left(p_r+\frac{0,422}{V_{r_l}'^2}\right)(\beta_g-\beta_l)$, $p_r(V_{r_g}'-V_{r_l}')$ и $\int\limits_{V_{r_l}'}^{V_{r_g}'}\frac{0,422}{V_r'}\,dV_r'$ я ляются безразмерными, и для того чтобы получить выражение для р боты, их необходимо каждый в отдельности умножить на $p_cV_{c_i}$ и на RT_c $\left(\text{так как } p_cV_{c_i}=p_c\frac{RT_c}{p_c}=RT_c\right)$.

В таком случае, скрытая теплота испарения λ может быть выражена ующим уравнением:

$$RT_c\left(p_r+\frac{0{,}422}{V'^2_{r_l}}\right)(\beta_g-\beta_l)+RT_c\int\limits_{V'_{r_l}}^{V'_{r_g}}\frac{0{,}422}{V'^2_r}dV'_r+RT_c\,p_r\,(V'_{r_g}-V'_{r_l})$$

$$=R\left(p_r+\frac{0{,}422}{V'^2_{r_l}}\right)(\beta_g+\beta_l)+R\left(\frac{0{,}422}{V'_{r_l}}-\frac{0{,}422}{V'_{r_g}}\right)+R_{p_r}(V'_{r_g}-V'_{r_l})\ldots(1)$$

Вычисления

Если известна величина T_r или p_r, то можно определить соответ- ующие значения V'_{r_g} и V'_{r_l} при помощи обобщений p-V-T-диаграммы и же при помощи обобщенного уравнения состояния. Величину β_l жно вычислить или по уравнению:

$$\left(p_r+\frac{0{,}422}{V'^2_r}\right)(V'_r-\beta)=T_r,$$

и же непосредственно по уравнению зависимости для β, выведенному орами. Значение β_g не может быть точно определено ни по одному этих методов, поскольку значение V'_{r_g} очень велико. Однако в кри- еской точке $\beta_g=\beta_l$ и можно считать, что величина β_g насыщенного а при различных температурах равна величине β_g при критической

Таблица 1

ещество	T_r	p_r	V'_{r_l}	V'_{r_g}	β_l	β_g	$\frac{\lambda}{T_c}$ вычисл.	$\frac{\lambda}{T_c}$ литер.
	0,48	0,00083	0,0886		0,0791	0,121	14,95	14,90
	0,557	0,00511	0,093		0,082	0,121	14,04	13,90
	0,628	0,021	0,0972		0,0830	0,121	13,2	13,10
C_6H_6	0,771	0,146	0,111	4,5	0,0865	0,121	11,05	10,90
	0,877	0,40	0,126	1,7	0,093	0,121	8,93	8,62
	0,95	0,70	0,146	0,8	0,10	0,121	6,45	6,07
	0,49	0,00115	0,089		0,0798	0,121	14,8	14,38
	0,628	0,0222	0,0972		0,0832	0,121	13,2	12,8
CCl_4	0,706	0,0698	0,104	10	0,086	0,121	12,05	11,67
	0,815	0,231	0,116	3	0,0904	0,121	10,2	9,82
	0,922	0,573	0,138	1,1	0,097	0,121	7,50	7,06
	0,995	0,96	0,18	0,42	0,109	0,121	3,48	2,88
	0,584	0,00368	0,0948		0,0824	0,121	13,6	14,7
	0,657	0,0282	0,0995		0,0841	0,121	12,9	13,32
	0,755	0,111	0,109	6,7	0,088	0,121	11,4	11,50
$_2H_5)_2O$	0,841	0,277	0,121	2,5	0,092	0,121	9,65	9,75
	0,926	0,585	0,139	1,1	0,098	0,121	7,42	7,04
	0,97	0,813	0,167	0,63	0,106	0,121	4,80	4,74
SO_2	0,61	0,0129	0,0963		0,083	0,121	13,4	14,12
	0,75	0,0105	0,1085		0,0877	0,121	11,6	11,95
CS_2	0,50	0,0022	0,097		0,086	0,121	12,8	12,5
	0,584	0,0132	0,1025		0,088	0,121	11,95	11,77
	0,645	0,0354	0,107		0,896	0,121	11,20	11,00
	0,72	0,0907	0,115	7,5	0,0925	0,121	10,1	10,0

температуре. Величина β_g при критической температуре найдена в 0,121.

Вычисленные по уравнению (1) величины отношения $\frac{\lambda}{T_c}$ нормальных жидкостей при различных приведенных температурах были сравнены с величинами этих соотношений, имеющимися в литературе. В таблице приведен ряд типичных примеров, показывающих, что скрытые теплоты испарения, вычисленные по уравнению (1), хорошо совпадают с величинами теплот испарения, приводимыми в литературе.

Выводы

На основании обобщенного уравнением состояния для реальных газов и реальных жидкостей выведено общее соотношение для скрытой теплоты испарения нормальных жидкостей

$$\frac{\lambda}{T_c} = R\left(p_r + \frac{0,422}{V'^2_{r_l}}\right)(\beta_g - \beta_l) + R\left(\frac{0,422}{V'_{r_l}} - \frac{0,422}{V'_{r_g}}\right) + Rp_r(V'_{r_g} - V'_{r_l})$$

Это уравнение сохраняет свою справедливость в широком интервале температур, причем ошибка составляет обычно не более 5%.

Национальный университет провинции Чжэцзян,
Ханчжоу, Китайская народная республика

Поступила
15. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Чин и П. Л. Чу, Журн. физ. хим., 25, 115, 1951.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

II. ТЕРМОДИНАМИКА ОБОБЩЕННЫХ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В. К. Семенченко

В предыдущих работах [1—3] мы уже указывали на тождественность называемых фазовых переходов II рода и критических явлений и этили, что со статистической точки зрения все эти явления, которые но назвать обобщенными критическими явлениями, характеризуются зитием флуктуаций. Мы показали также, что общим для обобщенных тических явлений будет переход в дисперсное состояние, причем сна- а дисперсной фазой является высокотемпературная фаза, затем в неко- ой точке происходит обращение системы и дисперсной фазой становится котемпературная фаза. Результаты, полученные Е. Л. Зориной и ором [4] при изучении вязкости двойных жидких систем в области тического расслаивания, подтверждают этот вывод. Мы предложили вать критической точкой точку обращения, поскольку в ней значение а физических параметров, характеризующих систему — теплоемкости ермических $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ (или силовых $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$) коэффициентов, достигают их тремальных значений. В этой работе мы покажем, что уравнение, дложенное Эренфестом, должно быть заменено другим уравнением, яющимся обобщением термодинамических уравнений для критической ы.

1. В термодинамической литературе изложение термодинамики крити- ких явлений ведется большей частью по схеме, связанной с уравне- м ван-дер-Ваальса и диаграммой p, v. Однако Гиббс еще в 1878 г. более общую трактовку критических явлений [6], которой мы и восполь- мся. Гиббс рассматривает критическую фазу как предельный случай новесия двух фаз. Поэтому критическая фаза должна удовлетворять условию устойчивости по отношению к образованию новой фазы, т. е. рерывным изменениям, и условию устойчивости по отношению к непре- вным изменениям, т. е. условиям устойчивости однофазной системы. ббс рассмотрел оба условия только применительно к простым много- понентным системам, состояние которых определяется переменными $S, T,$ v, μ_i, m_i, где S — энтропия, T — температура, p — давление, v — объем, — химические потенциалы и m_i — массы i-го компонента. Мы обобщим и условия на системы, подвергающиеся действию любых обобщенных и X_j, которым соответствуют обобщенные координаты x_j. Напомним я ясности дальнейшего изложения вид, который получает при этом авило фаз. Так как в этом случае число переменных в однокомпонент- й системе будет равно $1 + n$, где n — число обобщенных сил, мы полу- м для числа степеней свободы f, k-фазной системы из i компонентов:

$$f = i + n + 1 - k. \tag{1}$$

Для критической фазы мы имеем два лишних уравнения предельн условий устойчивости, поэтому число степеней свободы для нее долж быть на две единицы меньше. Следовательно $f_{кр}$:

$$f_{кр} = i + n - 1 - k.$$

Для простой однокомпонентной системы:

$$f_{кр} = 1 - 1 = 0.$$

Для простой двухкомпонентной системы:

$$f_{кр} = 2 - 1 = 1,$$

т. е. мы имеем критическую линию на диаграмме T, c (c — концент ция). Если мы поместим дипольный или парамагнитный газ в со ветствующие поля, $n = 2$ ($X_i = p, E$ или H, где E — напряженно электрического, а H — магнитного поля)

$$f_{кр} = 1 + 1 - 1 = 1.$$

Мы опять будем иметь одну степень свободы и критические лин на диаграммах p, T; p, E; E, T и p, T; p, H; H, T.

Трехкомпонентные системы и однокомпонентные, находящиеся п действием двух силовых полей, будут иметь две степени свободы и кр тические области на плоских диаграммах p, T; p, E; E, T; E, M и т. Заметим, что, несмотря на кажущуюся простоту и самоочевидность эт положений, они не учитывались в большинстве работ по фазовым пр вращениям II рода, что было причиной возникновения ряда ложн проблем и вывода неправильных заключений.

Рассмотрим обычную жидкость и сверхпроводник, как пример то дественности с термодинамической точки зрения в отношении фазовы равновесий и переходов. При $T < T_k$ для жидкости всегда имеется нек торое давление p_2, при котором она может сосуществовать в равновес со своим насыщенным паром. При $p > p_2$ устойчива только жидкост при $p < p_2$ — только газ. При $T < T_k$ имеется такое магнитное поле H при котором сверхпроводник переходит в промежуточное, двухфазн состояние. Однако благодаря тому, что H всегда векториально, в отличие от гидростатического давления p, двухфазное состояние возможно

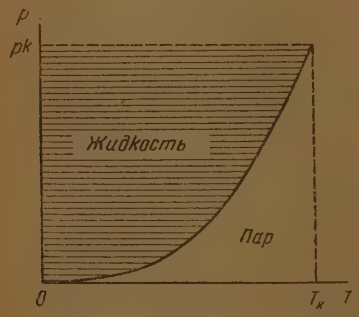


Рис. 1

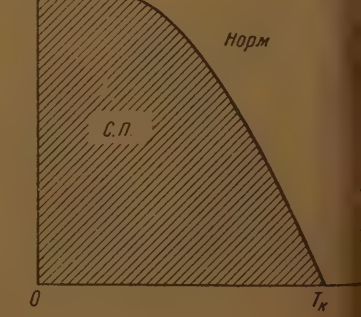


Рис. 2

внутри некоторого интервала значений H, зависящих от формы свер проводника. Вне границ этого интервала ΔH система однофазна. Верхн значение H, обычно называемое критическим H_k, соответствует давлен

ценного пара p_2. При $T \to T_k$, $p \to p_k$, а $H_k \to 0$, т. е. достигается орая точка прекращения на кривых обоих фазовых равновесий 1 и 2). Отличие (вообще говоря, весьма существенное) состоит , что жидкое состояние устойчиво от p_2 до p_∞ или во всяком слу- о очень высоких p, а сверхпроводящее — от H_k до $H = 0$. Помимо критическое значение $p \neq 0$ и $H_k = 0$. Если мы имеем дело с жид- диэлектриком, то, налагая на него внешнее электрическое поле, мы бретаем лишнюю степень свободы, и критическое состояние из поли- антного переходит в моновариантное, то же самое мы будем иметь сверхпроводника, подвергнутого внешнему давлению p. Выше T_k ая макрофаза абсолютно неустойчива так же, как и сверхпровод- Изменение значений равновесных и критических параметров для спроводников малых (в отношении толщины) размеров имеет полную огию в изменении давлений насыщенного пара (а следовательно, и ических параметров) для малых капель в жидкости в капиллярных ках. Эти рассуждения могут быть проведены для других случаев вых превращений II рода. Мы выбрали сверхпроводник как пример, олее резко отличающийся от обычной жидкости.

. Перейдем теперь к выводу уравнений для обобщенных критических ний. Рассмотрим сначала однокомпонентную систему и за независимые менные возьмем T и X_i. Тогда энтропия S и обобщенные коорди- x_i будут функциями T и X_i и мы можем написать

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T,\, X_j} dX_i$$

$$dx_i = \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_{X_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T X_j} dX_i. \qquad (2)$$

Условием устойчивости критической фазы по отношению к непрерыв- , т. е. без образования новой фазы, изменениям, является равенство о детерминанта, составленного из коэффициентов при дифференциалах висимых переменных в правой части (2)

$$R = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial S}{\partial X_1}\right)_{T,\, X_j} \cdots \left(\frac{\partial S}{\partial X_n}\right)_{T,\, X_j} \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{T,\, X_j} \cdots \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_n}\right)_{T,\, X_j} \\ \left(\frac{\partial x_n}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial x_n}{\partial X_1}\right)_{T,\, X_j} \cdots \left(\frac{\partial x_n}{\partial X_n}\right)_{T,\, X_j} \end{vmatrix} = 0. \qquad (3)$$

Второе условие, т. е. устойчивость по отношению к образованию ой фазы, получается заменой одной из строк детерминанта R его изводными по всем независимым переменным, т. е.

$$Q = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial R}{\partial X_1}\right)_{T,\, X_j} \cdots \left(\frac{\partial R}{\partial X_n}\right)_{T,\, X_j} \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{T,\, X_j} \cdots \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_n}\right)_{T,\, X_j} \\ \left(\frac{\partial x_n}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial x_n}{\partial X_1}\right)_{T,\, X_j} \cdots \left(\frac{\partial x_n}{\partial X_n}\right)_{T,\, X_j} \end{vmatrix} = 0. \qquad (4)$$

Уравнения (3) и (4) содержат в себе всю термодинамическую теорию бщенных критических явлений. Чтобы показать это, разберем колько частных случаев. Необходимо отметить, что в зависимости от овий опытов, которые мы хотим проанализировать, мы можем брать бые независимые переменные, например T и обобщенные координаты x_i

или S и обобщенные силы X_i, или S и x_i. Приравнивая нулю детер минанты, составленные из соответствующих коэффициентов, мы найде условия существования критической фазы. Заметим еще, что во все случаях первые производные, входящие в детерминанты, могут быт заменены вторыми производными соответствующих термодинамически потенциалов. Например, замечая, что

$$S = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{X_i}, \quad X_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_i}\right); \quad Z = U - TS + \Sigma X_i x_i,$$

мы можем написать (2) таким образом:

$$R = \begin{vmatrix} -\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_{X_1} & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_1 \partial T}\right)_{X_j} & \cdots & \left(\frac{\partial Z}{\partial X_n \partial T}\right)_{X_j} \\ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial X_1}\right)_{X_j} & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_2^2}\right)_{T,\, X_j} & \cdots & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_1 \partial X_n}\right)_{X_j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial X_n}\right)_{X_1} & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_1 \partial X_n}\right)_{T X_j} & \cdots & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_n^2}\right)_T \end{vmatrix} = 0 \qquad (5)$$

$$Q = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial R}{\partial X_1}\right)_{T X_j} & \cdots & \left(\frac{\partial R}{\partial X_n}\right)_{T_1 X_j} \\ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial X_1}\right)_{X_i} & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_2^2}\right)_{T X_j} & \cdots & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_1 \partial X_n}\right)_{X_j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial X_n}\right)_{X_1} & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_1 \partial X_n}\right)_{T X_j} & \cdots & \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_n^2}\right)_T \end{vmatrix} = 0. \qquad (6)$$

Второе условие в этой работе мы анализировать не будем.

3. Положим мы имеем простую однокомпонентную систему и выбираем за независимые переменные T и p. Тогда (3) и (4) будут иметь вид:

$$R_{T,\, p} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix} = 0 \qquad (7)$$

$$Q_{T,\, p} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial R}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix} = 0. \qquad (8)$$

Известно, что $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ и, кроме того, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$.

Поэтому
$$R_{T,\, p} = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 = 0 \qquad (9)$$

$$C_p = -T\,\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \qquad (10)$$

Внешне уравнение (10) чрезвычайно похоже на уравнение Эренфеста:

$$\Delta C_p = -T\,\frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \qquad (11)$$

Однако физический смысл (10) и (11) совершенно различен: уравнение (10) дает связь между значениями C_p, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ в критической точке, а (11) — между величинами «скачков» этих величин в этой точке. Если мы имеем вещество, обладающее магнитными или диэлектрическими свойствами, то, вводя соответствующие обобщенные силы $X=E_1$, , мы получим при постоянном p:

$$R_{T,\,x}=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X & -\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X\\ \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T\end{vmatrix}=\frac{C_{x,\,p}}{T}\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_{T,\,p}+\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)^2_{X,\,p}=0. \qquad (12)$$

Для ферромагнетика $X=-H$; $x=I$ — интенсивности намагничивания, поэтому

$$C_{H,p}=T\frac{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)^2_{H,\,p}}{\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{T,\,p}}, \qquad (13)$$

поскольку $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{Tp}=\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H,\,p}$.

Если поле H постоянно (например, $H=H$ земного поля ≈ 0), а переменными являются T и p, мы получим опять (10):

$$C_{p,\,H}=-T\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2_{H,\,p}}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,\,p}}, \qquad (14)$$

связывающее теплоемкость ферромагнетика в точке Кюри с его сжимаемостью и термическим расширением.

4. Остановимся еще на одном обстоятельстве, которое необходимо учитывать при экспериментальной проверке уравнений (10), (13) и им подобных. В первой работе [1] мы уже указывали, что свойства обобщенных критических явлений определяются точками прекращения на кривых равновесия. Однако наличие точки прекращения на кривых для одних параметров отнюдь не влечет за собою наличие их на всех остальных кривых, характеризующих данную систему. Например, равновесие $He_I - He_{II}$ имеет точку прекращения при $p=p_{нас}$ и $T=T_k$ (давление в этом случае играет ту же роль, что и внешнее поле у сверхпроводников), но кривая равновесия жидкий He — насыщенный пар никакой точки прекращения при этой температуре не имеет. Из дифференциального уравнения любого из термодинамических потенциалов можно получить в случае нескольких обобщенных сил X_i не одно, а несколько уравнений состояния:

$$\frac{\partial Z}{\partial X_i}=X_i \quad \text{или} \quad \left.\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}\right|=x_i. \qquad (15)$$

Для применения уравнений (10)—(13) важно установить, по какому из уравнений состояния происходит данный критический переход. Если мы имеем сверхпроводник, то переход происходит по магнитному уравнению состояния, так как, с термодинамической точки зрения, сверхпроводник является идеальным диамагнетиком. Но тогда ясно, что теплоемкость в уравнении (13) представляет собою не полную теплоемкость, а только ту ее часть, которая связана с магнитными свойствами. Поэтому мы должны написать уравнение (13) таким образом:

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_{p,\,H} = C_{p,H} - C_p = \Delta C_{p,\,H} = T\,\frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{p,\,H}\right]^2}{\Delta\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{p,\,T}}. \qquad (16)$$

Тогда (16) совпадает с известным уравнением Рутгерса, если мы подставим для $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{p,\,H}$ и $\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{p,\,T}$ их значения из $Z = Z' + \frac{H_k^2}{8\pi}$, так как Z не зависит от H. Для критических явлений, происходящих при отсутствии внешних полей, мы имеем переход по механическому уравнению состояния, т. е. $v = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$, и здесь мы можем пользоваться полной теплоемкостью. Повидимому, переход $He_I \to He_{II}$ также происходит по механическому уравнению, поскольку точка прекращения лежит на кривой $p = f(T)$, где p — давление, при котором He_{II} переходит в He_I при $T < T_k$. В случае упорядочивания сплавов точно так же основная часть термодинамического потенциала и ее первые и вторые производные изменяются монотонно. Через экстремум проходит лишь разность между этой основной частью и полным значением потенциала. «Скачки» Эренфеста отражают просто неполноту перехода в критическое состояние, а вовсе не какой-то особый характер самого перехода, например то обстоятельство, что в сверхпроводнике или ферромагнетике в критическом состоянии находится только электронный компонент твердого тела, а ионы металла ведут себя в первом приближении так, как и атомы или ионы любого твердого тела.

Таким образом, мы видим, что так называемые переходы II рода и критические явления тождественны, и уравнение Эренфеста может быть получено из общих условий равновесия критического состояния. Конечно, чистая термодинамика, как мы указывали раньше [1,5], не может без добавочных гипотез выяснить характер изменения термических и других производных в критической области и ее конечные размеры, она дает только связь между ними, выражаемую уравнением (10). Фазовые переходы II рода представляют, следовательно, своего рода внутренние критические явления, не связанные с изменением аггрегатного состояния.

Выводы

1. На основании общих условий термодинамической устойчивости критической фазы выведены уравнения для обобщенных критических явлений.

2. Полученные уравнения сравнены с уравнениями Эренфеста, выяснены условия, при которых они переходят в уравнения Эренфеста.

3. Указаны условия, соблюдение которых необходимо для правильного применения уравнений к объяснению экспериментальных данных.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова. Физический факультет
Лаборатория физики растворов

Поступила
29.VI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **21**, 1461, 1947.
2. В. К. Семенченко, Вестник МГУ, № 11, 103, 1948.
3. В. К. Семенченко, Известия сектора Ф. Х. А. **19**, 26, 1949.
4. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, ДАН. **78**, 331, 1950.
5. P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam Academy, **36**, 147, 1933.
6. J. W. Gibbs, On the equilibrium of the heterogeneous substances. Trans. of the Connecticut Academy III, 108—248, 1875. Гиббс, Термодинамические работы. Гостехиздат, М.—Л., стр. 182—188, 1950.

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ АНАЛИЗОМ

А. И. Китайгородский

В последнее время появилось в печати несколько работ, в которых доказывается зможность определения центра симметрии кристалла из анализа рентгеновских отажений.

Вильсон [1] доказывает, что структурные амплитуды отражений $F(hkl) = A + B_i$ распределены симметрически в комплексной области с гауссовым распределеем. При отсутствии центра симметрии структурные амплитуды также подчиняются уссову распределению, но вдоль действительной оси.

Так как в первом случае функция распределения зависит от двух переменных, во втором случае от одного, то гауссовы функции распределения интенсивностей ентгеновских отражений по величине имеют разные высоты максимумов и полуширы. Нетрудно показать, что отношение квадрата среднего значения модуля структурй амплитуды к среднему значению квадрата структурной амплитуды должно равться 0,785 $\left(=\frac{\pi}{4}\right)$ для нецентросимметричного случая и 0,637 $\left(=\frac{2}{\pi}\right)$ для центроимметричного случая.

На первый взгляд появляется возможность решения столь интересной для ристаллографии проблемы определения наличия или отсутствия центра симметрии кристалле. Развивая эти идеи, другие авторы [2] применяют указанный способ для кристаллов с видимым успехом.

Однако в этих работах не учитывается важное обстоятельство. Вполне очевидо, что от структуры, обладающей центром симметрии, можно перейти к структуре, ишенной центра симметрии, бесконечно малыми смещениями составляющих кристалл астиц.

Совершенно ясно, что могут существовать (и существуют) структуры, самым неначительным образом отличающиеся от центросимметричной. Представим себе, апример, многоатомную структуру, в которой центр инверсии потерян благодаря неольшому сдвигу лишь одного атома. В подобных случаях мнимые части структурных мплитуд будут представлены совершенно незначительно.

Это значит, что распределение величин F в комплексной плоскости $A + B_i$ не будет бладать круговой симметрией, а будут возможны распределения любой эллиптической юрмы. Линейный и круговой случаи являются лишь крайними из возможных. Соотетственно с этим отношение квадрата среднего значения (F) к среднему значению F^2, котором говорилось выше, может принять любое значение между 0,785 и 0,637.

Мы не говорим уже, что грубой является и основная идея, на которой строится абота Вильсона,— предположение о том, что доли участия каждого атома в мнимой действительной части структурной амплитуды можно рассматривать как независиые и принимающие случайные значения переменные. Если в работе Вильсона все же ідно понимание сложности проблемы и возможности лишь качественного ее решения, о в работе цитированных трех авторов это понимание потеряно.

Авторы строят на основе эксперимента функции распределения интенсивностей о величине и определяют (в зависимости от близости опытной кривой теоретическому аспределению для крайних случаев линейного и кругового), обладает или не обладает анный кристалл центром симметрии.

Следует отметить, что, возможно (как и во всех иных существующих методах), анным методом удастся доказать отсутствие центра симметрии, но ни в коем случае е удастся доказать его наличие.

Действительно, можно предположить существование «идеально нецентросимметриеских» кристаллов, у которых величины $F = A + Bi$ распределены в комплексной лоскости по кругу. Такие кристаллы, вероятно, обладают четкими пьезоэлектричеими, пироэлектрическими и прочими эффектами. Ничего нет удивительного, что з цитированной работе ряд заведомо оптически активных веществ привел к отношению

$(\overline{F})^2/\overline{F^2}$ порядка 0,64—0,70. Также естественно, что заведомо центросимметрически кристаллы дали отношение порядка 0,76—0,79.

Однако, как и следовало ожидать, метод отказал именно там, где решение проблемы не тривиально. Трифенилфосфор, содержащий 4 молекулы в моноклинной ячейке, авторы отнесли к пространственной группе $P2_1/a$.

Это неверно: как и во многих аналогичных случаях, упаковка молекул в основном для органических веществ пространственной группе $P2_1/a$ бывает затруднена. Тогда происходит потеря симметрии — ось 2_1 (или, что эквивалентно, центр инверсии) теряется и образуется группа Pa с 4 молекулами (2 неэквивалентных) в ячейке. Молекулы в таком кристалле весьма плотно упакованы и расположение их мало отличается от упаковки с центром инверсии.

Правила органической кристаллохимии [3], исключающие группу C_{2h}^4 (= $P2_1/a$) из числа пригодных для органического кристалла, оказываются много более серьезным средством суждения о наличии центра симметрии, нежели приемы цитированных авторов.

Москва

Поступила
4.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. C. Wilson, Acta Cryst., 2, 318, 1949.
2. E. R. Howells, D. C. Phillipsa. D. Rogers, Acta Cryst., 3, 210, 1950.
3. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 278, 1947.

К ПРЕДСТОЯЩЕМУ СОВЕЩАНИЮ ПО ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В последнее время внимание химической общественности привлечено к критическому рассмотрению современного состояния теории химического строения. В связи с этим по постановлению Бюро Отделения химических наук Академии Наук СССР, в марте 1951 года будет созвано в Москве совещание по теории химического строения.

Для подготовки основного доклада на этом совещании Бюро ОХН АН выделило Комиссию в составе: акад. А. Н. Теренин (председатель), акад. А. Н. Несмеянов, член-корр. АН СССР В. Н. Кондратьев (зам. пред.), член-корр. АН СССР И. Л. Кнунянц, профессор В. В. Коршак. Комиссия привлекла к своей работе многих ученых различных специальностей, работающих в высших учебных заведениях и научно-исследовательских учреждениях.

Доклад Комиссии будет посвящен следующим основным вопросам:

1. Теория химического строения А. М. Бутлерова и ее дальнейшее развитие.
2. Критика теории резонанса.
3. Пути дальнейшего развития теории химического строения.

К предстоящему совещанию доклад Комиссии будет отпечатан и разослан всем участникам. По вопросам совещания открыта дискуссия на страницах химических журналов: Общая химия, Физическая химия, Известия АН СССР, ОХН.

Комиссия приглашает всех интересующихся проблемой химического строения принять активное участие в Совещании.

Тезисы выступлений просьба направлять в Отделение химических наук Академии Наук СССР (Москва, Большая Калужская 31) для Комиссии.

СОДЕРЖАНИЕ

Федотов. Определение емкости ртутного катода по измерению енциала после выключения поляризующего тока 3
Глузман, Л. С. Палатник и Д. Е. Плоткина. Исследование полиморфизма 2-метокси-7-аминофлуоренона 10
Шушунов и А. П. Ауров. Кинетика реакции магния с парами бростого этила 13
Шушунов, А. П. Ауров и В. А. Горинов. Катализ парами реакции магния с парами бромистого этила 20
Скляренко и И. В. Смирнов. Электропроводность, вязкость и отность водных растворов ортофосфорной кислоты 24
Нагиев. О кинетике каталитического крекинга 29
Саука. Прецизионные постоянные решетки и коэффициенты термического расширения фтористого свинца 41
Богданов. Новые материалы к теории промежуточных продуктов в могенном катализе. II. Кинетика распада первольфраматов натрия в створе. 49
Богданов. Новые материалы к теории промежуточных продуктов гомогенном катализе. III. Кинетика распада K_3CrO_8 и новые перхроматы 61
Китайгородский и С. С. Кабалкина. Рентгеноструктурное следование 1,5-дихлорнафталина 71
Синицын. Обмен ионов бария и водорода на пермутите 82
Воздвиженский, А. Ш. Валеев и Т. Н. Гречухина. одное окисление текстурированного металла 87
Резухина, Я. И. Герасимов и В. А. Морозова. Термодинамика редких металлов. II. Равновесие вольфрамата марганца с водородом 93
Жданов и З. В. Звонкова. О кристаллической структуре онида калия 100
Чу и С. С. Чин. Обобщенное уравнение для скрытой теплоты испания 102
Чу и С. С. Чин. Обобщенная *p-V-T*-диаграмма для реальных газов и альных жидкостей 110
Чин и П. Л. Чу. Обобщенное уравнение состояния реальных газов реальных жидкостей 115
Чин и П. Л. Чу. Обобщенное соотношение для скрытой теплоты испарения, основанное на обобщенном уравнении состояния для реальных зов и реальных жидкостей 118
Семенченко. Фазовые переходы II рода и критические явления. . Термодинамика обобщенных критических явлений 121

Письмо в редакцию

Китайгородский. О возможности определения центра симметрии ристалла рентгеноструктурным анализом 127

03 Подписано к печати 11.I. 1951 г. Печ. л. 10,96+1 вклейка
изд. л. 11,9 Зак. 750 Тираж 3400 экз.
типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

О КОНКУРСЕ НА СОИСКАНИЕ ПРЕМИИ ИМЕНИ А. Н. БАХА

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ Л. Я. КАРПОВА

Объявляет конкурс

на соискание премии имени А. Н. Баха за лучшую работу в области физической химии

РАЗМЕР ПРЕМИИ — 10 000 РУБЛЕЙ

1. Премия им. А. Н. Баха присуждается за оригинальные выдающиеся исследования в области физической химии, опубликованные в предыдущие 3 года, содержащие новые открытия, наблюдения или обобщения, имеющие крупное научное значение.

2. Премии им. А. Н. Баха могут быть удостоены исключительно ученые труды советских граждан, их авторских коллективов и советских учреждений. Работы могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими учреждениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными учеными СССР.

3. Работы представляются на русском языке в 3 экземплярах, отпечатанные на пишущей машинке или типографским способом.

Работы надо направлять на имя директора Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского физико-химического Института имени Л. Я. Карпова (Москва, ул. Обуха, 10) с надписью «На соискание премии имени А. Н. Баха».

Срок представления работ до 1 марта 1951 года.